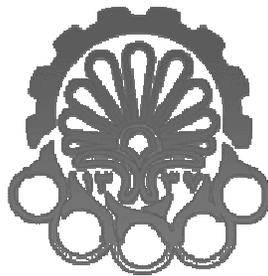


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی امیرکبیر

دانشکده مهندسی شیمی

گروه نانو تکنولوژی

پایان نامه کارشناسی ارشد

کاربرد صنعتی شبیه سازی مولکولی بر رفتار ترمودینامیکی سیالات تجمعی

نگارش :

سارا خوشبخت

اساتید راهنما:

دکتر بهرام دبیر

دکتر حمید مدرس

اسفند 86

بسمه
شماره :



دانشگاه صنعتی
امیرکبیر
تکنیک

فرم اطلاعات پایان نامه
کارشناسی ارشد و دکترا

مشخصات دانشجو:

نام و نام خانوادگی: سارا خوشبخت

دانشجوی آزاد

بورسیه

معادل

شماره دانشجویی 84122027

دانشکده: مهندسی شیمی

رشته تحصیلی: نانو تکنولوژی

نام و نام خانوادگی استاد راهنما: دکتر بهرام دبیر

عنوان به فارسی: کاربرد صنعتی شبیه سازی مولکولی بر رفتار ترمودینامیکی سیالات تجمعی

عنوان به انگلیسی: Industrial application of molecular modeling on thermodynamic behavior of associating fluids

نوع پروژه : کارشناسی ارشد/ دکترا

کاربردی

بنیادی

توسعه‌ای

نظری

تاریخ شروع: 84/6/1

تاریخ خاتمه : 86/12/12

تعداد واحد: 6

سازمان تأمین کننده اعتبار: شرکت نفت مناطق مرکزی ایران

واژه‌های کلیدی به فارسی: آسفالتین، انرژی آزاد گیبس، تئوری محلول های پلیمری فلوری-هاگینز، جرم مولکولی متناسب با نوع حلال، پارامتر اثر متقابل اتم ها، پارامتر حلالیت، نقطه تشکیل آسفالتین

Asphaltene, Gibbs free energy, Florry-Huggins Polymeric Solutions Theory, molecular weight according to the solvent, atoms pair interaction parameter, solubility parameter, onset of asphaltene.

نظرها و پیشنهادهای به منظور بهبود فعالیت های پژوهشی دانشگاه: تخصیص اعتبار مالی بیشتر به این بخش

استاد راهنما: دکتر بهرام دبیر

دانشجو: سارا خوشبخت

امضاء استاد راهنما:

نسخه 1: معاونت پژوهشی

نسخه 2: کتابخانه و به انضمام دو جلد پایان نامه به منظور تسویه حساب با کتابخانه و مرکز اسناد و مدارک علمی

تشر و قدردانی :

پس از پروردگارم که به من موهبت زندگی بخشید از پدر و مادرم که همیشه مشوق و پشتیبان من بوده اند، اساتید راهنمایم دکتر دبیر و دکتر مدرس که راهنما و مشوق من در امر تحصیل بوده اند و همینطور جناب آقای مهندس هاشمی نهایت سپاس را دارم.

تقدیم به :

پدرم که همیشه و در همه حال دست از حمایت و پشتیبانی در راه رسیدنم به آرزوهایم نکشید و مادرم که همواره مشوق و راهنمایم بود.

چکیده:

تشکیل رسوب آسفالتین به هنگام تولید و فرایندهای هیدوکربنی و سنتزی به عنوان یک مشکل بنیادی در مخازن سراسر دنیا شناخته شده است. رسوب آسفالتین از مخازن نفتی تا تجهیزات فرایندی مشاهده شده است که با توجه به تمایل صنعت نفت ایران به مخازن عمیق تر و سنگین تر و در نتیجه محتوی آسفالتین بیشتر نقش آسفالتین و مشکلات ناشی از آن را بسیار مهم و قابل توجه نموده است. با توجه به مشخص شدن ماهیت مولکولی آسفالتین و برگشت پذیر بودن فرایند آن، در این پژوهش از یک مدل حلالیت مولکولی برای تعیین میزان درصد آسفالتین رسوب کرده توسط چند حلال مختلف استفاده شده است. از آنجاکه جرم مولکولی آسفالتین در حضور حلال های مختلف تغییر می کند، در این پژوهش ابتدا وزن مولکولی آسفالتین تشکیل شده با توجه به نوع حلال و داده های آزمایشگاهی تصحیح گردید. سپس با مینیمم کردن انرژی آزاد گیبس بدست آمده از روابط مربوط به تئوری محلول های پلیمری فلوری-هاگینز به همراه وارد کردن فاکتور اثر متقابل، پارامتر حلالیت حلال و درصد حجمی آسفالتین محلول در فاز حلال بدست آمد. سپس با کمک درصد حجمی آسفالتین بدست آمده در فاز مایع، درصد جرمی آسفالتین رسوب کرده بدست آمده است. یکی از کاربردهای عملی روش فوق می تواند تعیین میزان حلال رسوب دهنده در نقطه تشکیل آسفالتین (Onset) درحالت تزریق در فشار و دمای معین باشد. در این پژوهش میزان حلال در نقطه تشکیل آسفالتین نیز محاسبه شده است.

کلمات کلیدی: آسفالتین، انرژی آزاد گیبس، تئوری محلول های پلیمری فلوری-هاگینز، جرم مولکولی متناسب با نوع حلال، پارامتر اثر متقابل اتم ها، پارامتر حلالیت، نقطه تشکیل آسفالتین

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	1. مقدمه
1	1-1- مقدمه
	2. شناسایی ماهیت و ساختار مولکولی، شیمیایی مواد پارافینی و آسفالتینی
8	1-2- مقدمه
11	2-2- خواص فیزیکی آسفالتین
12	1-2-2- جرم مولکولی آسفالتین
13	2-2-2- پارامتر حلالیت آسفالتین
14	2-2-2- الف- اثر فشار
14	2-2-2- ب- اثر دما
15	2-2-2- ج- اثر ترکیب درصد
16	3-2- خواص ساختمانی آسفالتین
22	4-2- نتیجه گیری و بحث
	3. مکانیزم تشکیل رسوب آسفالتین و عوامل مؤثر بر آن
25	1-3- مقدمه
29	2-3- مکانیزم های تشکیل رسوب آسفالتین

- 29 1-2-3- مکانیزم پراکندگی
- 31 2-2-3- مکانیزم کلوئیدی
- 33 3-2-3- مکانیزم تجمع مایسل های آسفالتین
- 34 4-2-3- مکانیزم الکتروسینتیکی
- 35 3-3- رفتار فازی آسفالتین
- 36 1-3-3- محدوده رسوب آسفالتین (ADE)
- 37 2-3-3- مثال هایی از ADE های میداین مختلف دنیا
- 37 1-2-3-3- ADE میدان نفتی پرینسون
- 38 2-2-3-3- ADE یک میدان نفتی در امریکای جنوبی
- 38 4-3- عوامل مؤثر بر تشکیل رسوب آسفالتین
- 39 1-4-3- عامل فشار و چگونگی تأثیرگذاری آن
- 40 2-4-3- بررسی عامل دما
- 40 3-4-3- تأثیر دبی جریان
- 40 4-4-3- تأثیر درجه API نفت
- 41 5-4-3- تأثیر تغییرات pH
- 42 5-3- اثر رسوب مواد آسفالتینی در میداینی که در آنها پروژه های تزریق گاز به اجرا در آمده است

- 43 6-3- روشهای جلوگیری از تشکیل رسوبات آسفالتینی
- 43 3-6-1- انتخاب دبی مناسب تولیدی
- 43 3-6-2- استفاده از کاهنده درون چاهی
- 44 3-6-3- تزریق مداوم حلال به چاه
- 45 3-6-4- استفاده از پیش گرمکن و تزریق نفت گرم به درون چاه
- 45 3-7- نتیجه گیری و بحث
4. روش های تجربی تعیین نقطه آغاز تشکیل رسوب آسفالتین
- 47 4-1- مقدمه
- 48 4-2- اندازه گیری هدایت الکتریکی بصورت تابعی از نوع و مقدار رسوب دهنده در مخلوط نفت
- 50 4-3- اندازه گیری RI
- 51 4-4- تجزیه و تحلیل های ثقل سنجی
- 52 4-5- اندازه گیری کشش بین سطحی
- 54 4-6- اندازه گیری ویسکوزیته و افت فشار
- 56 4-7- مشاهدات عینی
- 57 4-8- نتیجه گیری و بحث
- 58 5. روش های تحلیلی پیشگویی رفتار فازی آسفالتین

59	1-5- مقدمه
63	2-5- مدل کلوئید های فضایی
66	3-5- مدل ترمودینامیکی مایسل شدن
69	4-5- مدل مخلوط کرات سخت
70	5-5- مدل تجمع های فرکتالی
72	1-5-5- تجمع ذره با محدودکنندگی نفوذ (DLP)
73	2-5-5- تجمع خوشه- خوشه با محدودکنندگی نفوذ (DLCC)
73	3-5-5- تجمع خوشه- خوشه با محدودکنندگی واکنش (RLCC)
75	4-5-5- روابط حاکم بر تجمع های فرکتالی
75	6-5- مدل های ارائه شده بر اساس نظریه محلول های پلیمری
75	1-6-5- مدل محلول های پلیمری همگون
77	2-6-5- مدل محلول های پلیمری نا همگون
81	7-5- مدل های ارائه شده بر اساس معادلات حالت
82	8-5- نتیجه گیری و بحث
	6. پیشگویی نقطه تشکیل آسفالتین به روش ترمودینامیک مولکولی
84	1-6- مقدمه

84	2-6- مدل ترمودینامیکی
89	6-2-1- مراحل محاسبات مدل
93	6-2-2- روش محاسبه حجم مولار محلول (V^L) با استفاده از معادله
95	6-3- بحث و نتایج
110	6-4- پیشنهاد ادامه کار
112	مراجع

فهرست علائم اختصاری

A	Choke Area(m^2)
A	Helmoltz Free Energy (J or Btu)
a	SRK Constant Parameter
b	SRK Constant Parameter
C	Pressure drop coefficient
D_C	Choke diameter (m)
D_P	Pipe diameter (m)
D_f	Fractal Dimension
f_w	Distribution Function
G	Gibbs Free Energy (J or Btu)
h	Micelle Structural Parameter
ΔH	Evaporation Heat Energy (J or Btu)
K	Equilibrium Constant
L	Pair Interaction of Atoms Parameter
M	Molecular Weight
N	Number of molecules
N_p	Number of Particles
n	Micelle Structural Parameter

$n_s(t)$	Number of Clusters with s size in t time
P	Pressure (bar or atm or Pas.)
Q	Flowrate (Lit/Sec.)
R	Gases Universal Constant ($\frac{atm.cm^3}{K}$)
R_p	Radius of Particle (m)
$\langle S \rangle$	Clusters Average Size
t	time (Sec.)
T	Temperature ('K or 'C)
V	Volume (Liter or cm^3 or m^3)
x	Liquid Mole Fraction
y	Vapor Mole Fraction
ρ	Density ($\frac{Kg}{m^3}$)
φ	Volume Fraction
δ	Solubility Parameter (Pas.)
χ	Florry-Huggins Parameter

فهرست اشکال

شکل (1-1) - چگونگی توزیع مولکولی اجزاء مختلف در یک رزیدیم نفتی

شکل (2-1) - سهم آسفالتین ها در نفت

شکل (3-1-الف) - تصویر یک نمونه آسفالتین

شکل (3-1-ب) - تصویر یک نمونه رزین

شکل (4-1) - مثالی از محل تشکیل رسوبات آلی سنگین در تولید نفت

شکل (5-1) - مثالی از محل تشکیل رسوبات آلی سنگین در پالایش نفت

شکل (1-2-الف) - ساختار مولکولی پیشنهادی آسفالتین برای نفت خام ونزوئلا

شکل (1-2-ب) - ساختار مولکولی پیشنهادی آسفالتین برای نفت خام مایا

شکل (2-2) - رابطه کیفی میان پارامترهای مختلف مؤثر بر رسوب آسفالتین

شکل (3-2) - تعلیق ذرات کلوئیدی آسفالتین احاطه شده با رزین

شکل (4-2) - تشکیل مایسل ها در سیال نفتی

شکل (5-2) - ساختار پیشنهاد شده برای آسفالتین در میدان آتاباسکا

شکل (6-2) - چگونگی بهم پیوستن و تشکیل لخته های آسفالتین

شکل (7-2) - تشکیل حالت کلوئیدی آسفالتین

شکل (8-2) - اشکال مختلف مایسل های تشکیل شده توسط آسفالتین

شکل (9-2) - ساختار فرضی برای (a) مولکول آسفالتین با هسته آروماتیکی کندانس شده (b) مولکول

رزین (c) مولکول آسفالتین با هسته آروماتیکی پراکنده شده (d) کلوئید آسفالتین (e) الیگومر

آسفالتین (f) مایسل برگشت پذیر آسفالتین

شکل (10-2) - نحوه coavervation مایسل های آسفالتین

شکل (3-1) - نمای میکروسکوپی از نفت خام شامل ترکیبات آلی سنگین (خطوط صاف)، مولکول های پارافین (خطوط منحنی)، مولکول های آروماتیک (بیضی های توپر)، مولکول های رزین (بیضی های توخالی) و مولکول های آسفالتین (اشکال نامنظم توپر)

شکل (3-2) - پدیده کلوئیدی به دلیل افزایش غلظت حلال قطبی (مانند یک حلال هیدروکربنی آروماتیکی که با بیضی های توپر نمایش داده شده است) به نفت خام

شکل (3-3) - تجمع و تشکیل رسوب ترکیبات سنگین بدلیل اضافه کردن یک حلال غیرقطبی قابل استخراج (مانند حلال های پارافینی) به نفت خام، حلال قطبی اضافه شده توسط خطوط مقطع نمایش داده شده است.

شکل (3-4) - پدیده کلوئیدی شدن بدلیل افزایش حلال های پارافینی در نفت خام

شکل (3-5) - مهاجرت مولکول های تعلیق کننده (فلش سیاه رنگ) از سطح ذرات آلی سنگین بدلیل تغییر در پتانسیل شیمیایی میان توده نفت و سطح ذرات، و در نهایت بهم پیوستن ذرات آسفالتین و تشکیل رسوب (فلش سفید رنگ)

شکل (3-6) - رسوب ایجاد شده بدلیل اختلاف پتانسیل الکتریکی در طول کانال و بسته شدن خط لوله

شکل (5-1) - مدل کلوئید فضایی تعلیق مواد آلی سنگین در نفت. در این مدل، مولکول های رزین به عنوان عوامل پتپایز کردن عمل می کنند. در شکل خط چین و خطوط آ مانند معرف مولکول های پارافینی، بیضی های توپر معرف مولکول های آروماتیکی، بیضی های توخالی معرف مولکول های رزین و اشکال هندسی نامنظم معرف مولکول های آسفالتین هستند.

شکل (5-2) - مهاجرت برخی از مولکول های رزین (که با فلش های کوچک نمایش داده شده اند) از سطح ذرات آسفالتین به علت تغییر در تعادل پتانسیل شیمیایی شان میان توده نفت و سطح آسفالتین بعلت اضافه کردن حلال غیرقطبی. این امر باعث بوجود آمدن پتانسیلی برای تجمع (فلش های بزرگ) ذرات آسفالتین بعلت آزاد شدن سطح فعالشان می شود.

شکل (5-3) - تجمع و در نهایت رسوب کردن (فلش) ذرات بسیار بزرگ آسفالتین

شکل (5-4) - شکل نمایی یک مایسل در نفت خام که در آن اشکال هندسی دم دار معرف منومرهای رزین، (آ) شکل ها معرف حلال، مستطیل های توپر معرف منومرهای آسفالتین و دایره های توپر معرف مایسل ها هستند.

شکل (5-5) - نمایی از فرایند برگشت پذیر تشکیل مایسل های آسفالتینی

شکل (5-6) - نمایی از دو راه متفاوت رسوب آسفالتین در اثر افزودن دو نوع رقیق کننده

شکل (5-7) - مراحل مختلف در شکل گیری یک شکل فرکتالی نامنظم، رشد فرکتالی از یک نقطه آغاز می-شود.

شکل (5-8) - مراحل مختلف در شکل گیری یک شکل فرکتالی نامنظم، رشد فرکتالی از بسیاری از نقاط آغاز می‌شوند. مجتمع‌های آسفالتینی در این گروه قرار می‌گیرند.

شکل (5-9) - تجمع دوبعدی ذره با محدودکنندگی نفوذ

شکل (5-10) - تجمع سه بعدی ذره با محدودکنندگی نفوذ

شکل (5-11) - نمای دوبعدی از سه مرحله تشکیل مجتمع‌های DLCC

شکل (6-1) - روش تعیین جرم مولکولی آسفالتین مطابق با نوع حلال

فهرست جداول

جدول (1-2)- تغییرات جرم مولکولی آسفالتین تشکیل شده توسط پنتان و هپتان

جدول (1-4)- مقایسه خواص نفت های مواجه با مشکلات رسوب آسفالتینی و غیرمواجه با آن

جدول (2-4)- اطلاعات RI برای مخلوط نفت های مختلف با نرمال پنتان

جدول (1-5)- اطلاعات تجربی و پیشگویی مدل برای نقطه آغاز تشکیل رسوب

جدول (1-6)- مشخصات نمونه نفتی بکار رفته برای انجام محاسبات

جدول (2-6)- اطلاعات آزمایشگاهی میزان رسوب برای حلال های مختلف

جدول (3-6)- جرم مولکولی تصحیح شده برای هر حلال

جدول (4-6)- نتایج محاسبات مدل برای نرمال پنتان

جدول (5-6)- نتایج محاسبات مدل برای نرمال هگزان

جدول (6-6)- نتایج محاسبات مدل برای نرمال هپتان

جدول (7-6)- نتایج محاسبات مدل برای نرمال اکتان

جدول (8-6)- نتایج پارامتر حلالیت محاسبه شده از مدل برای نرمال پنتان

جدول (9-6)- نتایج پارامتر حلالیت محاسبه شده از مدل برای نرمال هگزان

جدول (10-6)- نتایج پارامتر حلالیت محاسبه شده از مدل برای نرمال هپتان

جدول (11-6)- اطلاعات جامع برای نرمال پنتان

جدول (12-6)- اطلاعات جامع برای نرمال هگزان

جدول (13-6)- اطلاعات جامع برای نرمال هپتان

جدول (14-6)- نتایج بدست آمده برای نقطه تشکیل آسفالتین (Onset)

نمودار (1-2) - اثر دما و فشار روی پارامتر حلالیت

نمودار (1-3) - نمونه ای از نمودار ADE

نمودار (2-3) - ADE مربوط به میدان نفتی Prinson

نمودار (3-3) - ADE مربوط به یک میدان نفتی در امریکای جنوبی

نمودار (3-4) - تأثیر فشار بر میزان تشکیل رسوب آسفالتین

نمودار (3-5) - اثر تغییرات pH روی میزان آسفالتین رسوب کرده

نمودار (1-4) - هدایت الکتریکی نفت خام بصورت تابعی از کسروزی اتان افزوده شد به آن

نمودار (2-4) - تغییرات RI به هنگام تغییر فشار

نمودار (3-4) - حلالیت آسفالتین بصورت تابعی از دانسیته و پارامتر حلالیت آسفالتین

نمودار (4-4) - تغییرات کشش سطحی برحسب افزایش پیریدین به آسفالتین

نمودار (5-4) - تغییرات کشش سطحی برحسب افزایش نیتروبنزن به آسفالتین

نمودار (6-4) - ویسکوزیته سینماتیک نسبت به کسروزی حلال در محلول نفت با حلال های مختلف

نمودار (4-7) - منحنی نمونه افت فشار برای تشکیل رسوب آسفالتین توسط نرمال هپتان

نمودار (5-1) - اطلاعات تجربی و پیشگویی مدل برای رسوب آسفالتین توسط نرمال آلکانها

نمودار (6-1) - مقایسه درصد وزنی آسفالتین رسوب کرده در دو حالت تجربی و محاسبه شده از مدل با حلال نرمال پنتان

نمودار (6-2) - مقایسه درصد وزنی آسفالتین رسوب کرده در دو حالت تجربی و محاسبه شده از مدل با حلال نرمال هگزان

نمودار (6-3)- مقایسه درصد وزنی آسفالتین رسوب کرده در دو حالت تجربی و محاسبه شده از مدل با حلال نرمال هپتان

نمودار (6-4)- مقایسه درصد وزنی آسفالتین رسوب کرده در دو حالت تجربی و محاسبه شده از مدل با حلال نرمال اکتان

نمودار (6-5)- مقایسه پارامتر حلالیت بدست آمده از مدل با پارامتر حلالیت تجربی با حلال نرمال پنتان

نمودار (6-6)- مقایسه پارامتر حلالیت بدست آمده از مدل با پارامتر حلالیت تجربی با حلال نرمال هگزان

نمودار (6-7)- مقایسه پارامتر حلالیت بدست آمده از مدل با پارامتر حلالیت تجربی با حلال نرمال هپتان

نمودار (6-8)- تغییرات اختلاف پارامتر حلالیت آسفالتین و فاز مایع نسبت به میزان رسوب برای نرمال پنتان

نمودار (6-9)- تغییرات اختلاف پارامتر حلالیت آسفالتین و فاز مایع نسبت به میزان رسوب برای نرمال هگزان

نمودار (6-10)- تغییرات اختلاف پارامتر حلالیت آسفالتین و فاز مایع نسبت به میزان رسوب برای نرمال هپتان

نمودار (6-11)- تغییرات میزان رسوب بر حسب نسبت های مختلف نرمال پنتان

نمودار (6-12)- تغییرات میزان رسوب بر حسب نسبت های مختلف نرمال هگزان

نمودار (6-13)- تغییرات میزان رسوب بر حسب نسبت های مختلف نرمال هپتان

1-1 - مقدمه

کلید حل بسیاری از مشکلات دنیای صنعتی امروز در شناخت چهره ترمودینامیکی آنها نهفته است. اغلب ذخایر انرژی تجدیدناپذیر موجود، اساساً مخلوطی از گازها، مایعات و جامدات با خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت می باشند. دانش مربوط به تعادل فاز سیالات، ترمودینامیک و مشخصات انتقالی این مخلوط ها نیاز مقدماتی برای طراحی سیستم های عملیاتی، بازیابی، تولید و فرآیند آنهاست. محدودیت های موجود برای دستیابی به سوخت های مایع باعث شده که پالایشگرها به تحقیق در مورد منابع جدید هیدروکربن ها بپردازند. منابع محدود نفت های خام سبک و همچنین کاهش تولید از مخازن نفتی سبک باعث تمایل صنعت نفت به اکتشاف، حفاری، تولید و فرآیند از مخازن سنگین تر شده است. [1]

در حال حاضر درک طبیعت مواد آلی سنگین (آسفالتین،¹ رزین² و ...) که در نفت موجود هستند و نقش آنها در فرآیندهای نفتی بسیار ضروری می باشد. آسفالتین توده ای از هیدروکربن های سنگین است که جرم مولکولی و اندازه مولکول های آنها به شدت متغیر بوده و وضعیت ساختمانی و فیزیکی آنها وابسته به شرایط تشکیل از قبیل دما، فشار، ترکیب و ... می باشد.

آسفالتین ها قطبی ترین و سنگین ترین ترکیبات سیالات نفتی هستند (به شکل (1-1) توجه کنید) [2]، که در نرمال آلکانهای سبک حل نمی شوند ولی در بعضی از حلالها مانند بنزن، تولوئن و امثال آن حل می گردند. رزین ها نیز به صورت اجزاء قطبی و غیرفرار نفت خام تعریف می شوند که در نرمال آلکان ها (مانند پنتان) و حلال های آروماتیکی (مانند تولوئن) حل می شوند ولی در اتیل استات حل نمی شوند [3].

¹ Asphaltene

² Resin