بسم الله الرحمن الرحیم

دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران)

دانشکده مهندسی شیمی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد

بررسی و مدل‌سازی رفتار فازی تشکیل رسوب آسفالتین با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی مخازن نفتی ایران

نگارش

بابک شیرانی

استاد راهنما

دکتر منوچهر نیک آذر

استاد مشاور:

مهندس علی ناصری

آذر 1387

این پایان نامه با حمایت و پشتیبانی شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده های نفتی

ایران اجرا شده است

با تشکر از:

استاد راهنمای محترم دکتر منوچهر نیک‌آذر که با رهنمودهای ارزشمندشان همواره اینجانب را راهنمایی نمودند، استاد مشاور مهندس علی ناصری که در طول انجام پروژه زحمات فراوانی جهت پیشرفت کار کشیدند و دکتر سید علی موسوی دهقانی که انجام این پروژه مدیون راهنمایی‌های ارزشمند و کمک‌های بیدرغ ایشان می‌باشد.

تقدیم به پدر، مادر و برادر عزیزم

که وجودشان آرامش‌بخش زندگی من بوده است.

چکیده

یکی از زمینه‌های مهم تحقیقاتی در صنایع نفت، کار بر روی رسوب مواد سنگین نفتی می‌باشد که مهم‌ترین و اصلی‌ترین بخش این مواد سنگین، آسفالتین‌ها می‌باشند. رسوب آسفالتین‌ها باعث بروز مشکلات زیادی در صنایع نفت شده و باعث کاهش تولید می‌گردد. بررسی رفتار فازی رسوب آسفالتین، شناخت بهتری را نسبت به پدیده رسوب و همچنین میزان آن در شرایط دمایی و فشاری مختلف به دست می‌دهد. بدین منظور با استفاده از مدل‌سازی ترمودینامیکی، میزان، نقطه شروع و شرایط تشکیل رسوب آسفالتین را پیش‌بینی می‌کنند.

در این پروژه با در نظر گرفتن این مسئله که آسفالتین‌ها دارای خواص تجمعی می‌باشند از دو تئوری متفاوت که در هر دو آسفالتین به صورت یک جزء تجمعی در نظر گرفته شده، استفاده شده است. در تئوری اول به نام تئوری AEOS ضریب تراکم‌پذیری به دو قسمت فیزیکی و شیمیایی تقسیم شده و اثرات تجمعی آسفالتین در ترم شیمیایی در نظر گرفته شده و از مدل پلیمری خطی پیوسته برای آن استفاده گردیده است. همچنین در این تئوری، رسوب رزین به همراه آسفالتین نیز در نظر گرفته شده است. در قسمت دوم پروژه از یک معادله دیگر به نام معادله CPA استفاده شده است که مبنای این معادله تئوری آشفتگی می‌باشد. این تئوری نیز خاصیت تجمعی آسفالتین را به صورت یک ترم تجمعی در ضریب تراکم‌پذیری در نظر می‌گیرد. لازم به ذکر است که برای قسمت فیزیکی هر دو معادله یاد شده از دو معادله حالت درجه سه، PR و SRK استفاده شده است و دقت این دو معادله حالت نسبت به یکدیگر سنجیده شده است.

نتایج حاصل از مدل‌سازی با نتایج آزمایشگاهی سه نمونه از نفت ایران و کشورهای دیگر مقایسه شده که نتایج حاصله از دقت کافی برخوردار می‌باشد. همچنین اثر تزریق دی‌اکسیدکربن نیز بر روی این نمونه‌ها بررسی شده و نتایج آن ارائه گردیده است.

واژگان کلیدی: رسوب آسفالتین، مدل‌سازی ترمودینامیکی، تئوری AEOS، معادله CPA، معادله حالت

Keywords: Asphaltene Precipitation, Thermodynamic Modeling, AEOS Theory, CPA Equation, Equation Of State

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

مقدمه 1

فصل اول: آسفالتین‌ها و خواص آنها

1-1 مقدمه 5

1-2 آسفالتین‌ها و ساختار آنها 5

1-2-1 تعریف آسفالتین و رزین 5

1-2-2 ساختار مولکولی آسفالتین‌ها و خواص فیزیکی 7

1-3 مکانیسم‌های رسوب آسفالتین 10

1-3-1 اثرات پخش‌شدگی 10

1-3-2 اثرات کلوئیدی 10

1-3-3 اثرات توده‌ای شدن 11

1-3-4 اثرات الکتروسینتیکی 11

1-4 عوامل مختلف در تشکیل رسوب آسفالتین 11

1-4-1 اثر دما بر روی رسوب آسفالتین 12

1-4-2 اثر فشار بر رسوب آسفالتین 15

1-4-3 بررسی نقش ترکیبات نفت بر رسوب آسفالتین 16

1-4-4 تاثیر میزان و نوع حلال بر مقدار رسوب آسفالتین 17

1-4-5 مشخصه‌های جریانی 18

1-4-5-1 مشخصه‌های هیدرودینامیکی 18

1-4-5-2 پتانسیل جریانی 19

1-4-6 عوامل دیگر 19

1-5 مشکلات ناشی از رسوب آسفالتین 20

1-6 روش‌های جلوگیری از رسوب آسفالتین 21
1-6-1 روش‌های شیمیایی 21
1-6-2 مواد کاهش دهنده رشد کریستالی 22
1-6-3 روش‌های مکانیکی 22
1-6-4 روش‌های حرارتی 22
1-6-5 انتخاب دبی مناسب تولید 23

فصل دوم: مدل‌های ترمودینامیکی رسوب آسفالتین

2-1 مقدمه 25
2-2 مدل ترمودینامیکی مایسل شدن 25
2-2-1 معادلات استفاده شده در مدل 26
2-3 مدل ترمودینامیکی کلوئیدی 29
2-4 مدل‌های ارائه شده بر اساس معادلات حالت 31
2-5 مدل‌های تجمع‌های فراکتالی 33
2-6 مدل مخلوط کرات سخت 34
2-7 مدل‌های ارائه شده بر اساس نظریه محلول‌های پلیمری 35
2-7-1 مدل محلول‌های پلیمری همگون 36
2-7-2 مدل محلول‌های پلیمری ناهمگون 38
2-8 مدل جامد 40
2-9 مدل SAFT 41
2-10 تئوری AEOS 42

فصل سوم: تئوری معادله حالت تجمعی

3-1 مقدمه 45

3-2 تاریخچه استفاده از تئوری AEOS 46

3-2-1 مدل مکا-کمپتر 50

3-2-2 مدل کریستمر-ویب 51

3-2-3 مدل مونومر- دیمر 52

3-2-4 بسط به مخلوط‌ها 53

3-2-5 سایر مدل‌های ارائه شده 54

3-3 بکارگیری تئوری AEOS در تعیین رفتار فازی آسفالتین و رزین 57

3-3-1 تعیین سهم فیزیکی ضریب تراکم‌پذیری 58

3-3-2 تعیین سهم شیمیایی ضریب تراکم‌پذیری 60

3-3-2-1 استخراج معادلات لازم در تعیین سهم شیمیایی ضریب تراکم‌پذیری 60

3-3-2-2 بررسی شرایط لازم در تعیین صحت معادلات 67

3-3-2-3 رابطه نهایی ضریب تراکم‌پذیری 70

3-3-3 تعیین ضریب فوگاسیته 71

فصل چهارم: بکارگیری معادله CPA در تعیین رفتار فازی آسفالتین

4-1 مقدمه 74

4-2 معادله CPA 75

4-3 اشکال دیگر معادله CPA 76

4-4 پارامترها و توابع موجود در ترم تجمعی معادله CPA 78

4-4-1 تابع توزیع شعاعی 78

4-4-2 پارامتر شدت تجمعی 80

4-4-3 تعیین پارامتر X_A 81

4-4-4 قواعد ترکیب برای مخلوط تجمعی 84

4-4-5 تعیین پارامترهای تنظیم‌پذیر 86

5-4 بکارگیری معادله CPA در سیستم شامل آسفالتین 89
4-5-1 محاسبه ضریب تراکم‌پذیری 89
4-5-2 تعیین ضریب فوگاسیته 92

فصل پنجم: نتایج حاصل از مدل‌سازی رسوب آسفالتین

5-1 مقدمه 95

5-2 روش انجام محاسبات 95
5-2-1 محاسبات تعادل بخار- مایع 96
5-2-2 محاسبات تعادل مایع- مایع 99
5-2-3 نحوه تخمین پارامترهای موجود در سیستم 103

5-3 نمونه‌های نفتی مورد استفاده 104

5-4 مقایسه نتایج حاصل از مدل با مقادیر آزمایشگاهی 109
5-4-1 نتایج حاصل از تئوری AEOS 109
5-4-2 نتایج حاصل از معادله CPA 117

فصل ششم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات 124

مراجع 127

پیوست 134

فهرست اشکال

عنوان **صفحه**

فصل اول: آسفالتین‌ها و خواص آنها

شکل (1-1): ساختار مولکول a)رزین b,c)آسفالتین برای نفت خام Atabasca 6

شکل (1-2): ساختار مولکولی پیشنهادی آسفالتین برای نفت خام ونزوئلا 7

شکل (1-3): ساختار مولکولی پیشنهادی آسفالتین برای نفت خام مایا 8

شکل (1-4): تصویر یک نمونه آسفالتین 9

شکل (1-5): تاثیر دما روی نسبت رسوب‌دهنده به نفت در نقطه شروع رسوب 13

شکل (1-6): تاثیر دما بر روی پارامتر حلالیت رسوب آسفالتین 14

شکل (1-7): تاثیر فشار بر روی میزان آسفالتین محلول در نفت خام 15

فصل دوم: مدل‌های ترمودینامیکی رسوب آسفالتین

شکل (2-1): نمایی از فرآیند برگشت‌پذیر تشکیل مایسل‌های آسفالتینی 28

شکل (2-2): پپتیزه شدن ذرات آسفالتین توسط رزین‌ها 31

شکل (2-3): نمایی از دو راه متفاوت رسوب آسفالتین در اثر افزودن دو رقیق کننده (یکی رقیق کننده دوستدار رزین‌ها و دیگری رقیق کننده غیر دوستدار رزین‌ها) 35

شکل (2-4): مراحل تشکیل زنجیره‌های تجمعی در مدل SAFT 42

فصل پنجم: نتایج حاصل از مدل‌سازی رسوب آسفالتین

شکل (5-1): الگوریتم محاسبه میزان رسوب 102

شکل (5-2): کسر وزنی رسوب آسفالتین از آسفالتین موجود در نفت بر حسب فشار برای نمونه اول با به‌کارگیری معادله PR در تئوری تجمعی 111

شکل (5-3): کسر وزنی رسوب رزین از رزین موجود در نفت بر حسب فشار برای نمونه اول با به‌کارگیری معادله PR در تئوری تجمعی 111

شکل (5-4): کسر وزنی رسوب آسفالتین از آسفالتین موجود در نفت بر حسب فشار برای نمونه اول با به‌کارگیری معادله SRK در تئوری تجمعی 112

شکل (5-5): کسر وزنی رسوب رزین از رزین موجود در نفت بر حسب فشار برای نمونه اول با به‌کارگیری معادله SRK در تئوری تجمعی 112

شکل (5-6): کسر وزنی رسوب آسفالتین از آسفالتین موجود در نفت بر حسب فشار برای نمونه دوم در بالای نقطه حباب با به‌کارگیری معادله PR در تئوری تجمعی 113

شکل (5-7): کسر وزنی رسوب آسفالتین از آسفالتین موجود در نفت بر حسب فشار برای نمونه دوم در بالای نقطه حباب با به‌کارگیری معادله SRK در تئوری تجمعی 114

شکل (5-8): تاثیر تزریق دی‌اکسیدکربن بر رسوب آسفالتین برای نمونه دوم با به‌کارگیری معادله PR در تئوری تجمعی 114

شکل (5-9): تاثیر تزریق دی‌اکسیدکربن بر رسوب آسفالتین برای نمونه دوم با به‌کارگیری معادله SRK در تئوری تجمعی 115

شکل (5-10): کسر وزنی رسوب آسفالتین از آسفالتین موجود در نفت بر حسب دی‌اکسیدکربن تزریق شده برای نمونه سوم با به‌کارگیری معادله PR در تئوری تجمعی 116

شکل (5-11): کسر وزنی رسوب آسفالتین از آسفالتین موجود در نفت بر حسب دی‌اکسیدکربن تزریق شده برای نمونه سوم با به‌کارگیری معادله SRK در تئوری تجمعی 117

شکل (5-12): کسر وزنی رسوب آسفالتین از آسفالتین موجود در نفت بر حسب فشار برای نمونه اول با به‌کارگیری معادله PR در معادله CPA 118

شکل (5-13): کسر وزنی رسوب آسفالتین از آسفالتین موجود در نفت بر حسب فشار برای نمونه اول با به‌کارگیری معادله SRK در معادله CPA 119

شکل (5-14): کسر وزنی رسوب آسفالتین از آسفالتین موجود در نفت بر حسب فشار برای نمونه دوم در بالای نقطه حباب با به‌کارگیری معادله PR در معادله CPA 120

شکل (5-15): کسر وزنی رسوب آسفالتین از آسفالتین موجود در نفت بر حسب فشار برای نمونه دوم در بالای نقطه حباب با به‌کارگیری معادله SRK در معادله CPA 120

شکل (5-16): تاثیر تزریق دی‌اکسیدکربن بر رسوب آسفالتین برای نمونه دوم با به‌کارگیری معادله PR در معادله CPA 121

شکل (5-17): تاثیر تزریق دی‌اکسیدکربن بر رسوب آسفالتین برای نمونه دوم با به‌کارگیری معادله SRK در معادله CPA 121

شکل (5-18): کسر وزنی رسوب آسفالتین از آسفالتین موجود در نفت بر حسب دی‌اکسیدکربن تزریق شده برای نمونه سوم با به‌کارگیری معادله PR در معادله CPA 122

شکل (5-19): کسر وزنی رسوب آسفالتین از آسفالتین موجود در نفت بر حسب دی‌اکسیدکربن تزریق شده برای نمونه سوم با به‌کارگیری معادله SRK در معادله CPA 123

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

فصل چهارم: بکارگیری معادله CPA در تعیین رفتار فازی آسفالتین

جدول (4-1): شکل‌های تجمعی مواد مختلف..... 82

جدول (4-2): انواع پیوندهای هیدروژنی در سیالات تجمعی واقعی..... 83

جدول (4-3): کسر سایت‌های برهمکنش نداده برحسب انواع برهمکنش‌های تجمعی..... 84

فصل پنجم: نتایج حاصل از مدل‌سازی رسوب آسفالتین

جدول (5-1): ترکیب درصد، وزن مولکولی و خواص بحرانی نفت خام نمونه اول..... 105

جدول (5-2): ترکیب درصد، وزن مولکولی و خواص بحرانی نفت خام نمونه دوم 106

جدول (5-3): ترکیب درصد، وزن مولکولی و خواص بحرانی نفت خام نمونه سوم 107

جدول (5-4): رسوب آسفالتین بر حسب فشار برای نمونه اول..... 108

جدول (5-5): رسوب آسفالتین بر حسب فشار برای نمونه دوم 108

جدول (5-6): نتایج رسوب بر حسب گاز تزریق شده به نمونه سوم..... 108

جدول (5-7): تغییرات آنتالپی، انتروپی و ظرفیت گرمایی ویژه استاندارد برای نمونه‌های مورد بررسی 109

جدول (5-8): ضرایب برهمکنش آسفالتین با سایر اجزا برای نمونه اول با به‌کارگیری معادله PR در تئوری تجمعی 110

جدول (5-9): ضرایب برهمکنش آسفالتین با سایر اجزا برای نمونه اول با به‌کارگیری معادلـه SRK در تئوری تجمعی 110

جدول (5-10): ضرایب برهمکنش آسفالتین با سایر اجزا برای نمونه دوم با به‌کـارگیری معادلـه PR در تئوری تجمعی 113

جدول (5-11): ضرایب برهمکنش آسفالتین با سایر اجزا برای نمونه دوم با به‌کارگیری معادله SRK در تئوری تجمعی 113

جدول (5-12): ضرایب برهمکنش آسفالتین با سایر اجزا برای نمونه سوم با به‌کارگیری معادله PR در تئوری تجمعی 115

جدول (5-13): ضرایب برهمکنش آسفالتین با سایر اجزا برای نمونه سـوم بـا بـه‌کـارگیری معادلـه SRK در تئوری تجمعی 116

جدول (5-14): ضرایب برهمکنش آسفالتین با سایر اجزا برای نمونه اول با به‌کارگیری معادلـه PR در معادله CPA 118

جدول (5-15): ضرایب برهمکنش آسفالتین با سایر اجزا برای نمونه اول با به‌کارگیری معادله SRK در معادله CPA 118

جدول (5-16): ضرایب برهمکنش آسفالتین با سایر اجزا برای نمونه دوم با به‌کارگیری معادلـه PR در معادله CPA 119

جدول (5-17): ضرایب برهمکنش آسفالتین با سایر اجزا بـرای نمونـه دوم بـا بـه‌کـارگیری معادلـه SRK در معادله CPA 120

جدول (5-18): ضرایب برهمکنش آسفالتین با سایر اجزا برای نمونه سوم با به‌کارگیری معادله PR درمعادله CPA 122

جدول (5-19): ضرایب برهمکنش آسفالتین با سایر اجزا برای نمونه سوم با به‌کارگیری معادله SRK درمعادله CPA 122

مقدمه

مقدمه

رسوب مواد آلی سنگین، یکی از مشکلات و معضلاتی می‌باشد که امروزه صنعت نفت در بسیاری از فرآیندها مانند تولید، فرآوری و انتقال سیالات نفتی با آن روبرو است. رسوب این مواد باعث بروز مشکلات زیادی از جمله کاهش و یا توقف تولید، مسدود شدن خطوط انتقال، آسیب به تجهیزات فرآیندی و ... می‌شود.

رسوبات نفتی اصولاً یا از نوع آسفالت (آسفالتین و رزین) می‌باشند و یا از نوع واکس هستند. رسوبات آسفالتی معمولاً رفتار پیچیده‌تری دارند و عمدتاً برگشت‌ناپذیر می‌باشند که مهم‌ترین این رسوبات آسفالتین‌ها می‌باشند. رسوب‌دهی آسفالتین‌ها به عوامل مختلفی از جمله تغییرات درجه حرارت، فشار، ترکیب نفت خام، رژیم جریان و اثر الکتروسینتیکی وابسته است.

با توجه به مشکلاتی که رسوب آسفالتین‌ها در مخازن و صنایع نفت به وجود می‌آورند، دانستن رفتار فازی و شرایط تشکیل رسوب بسیار مهم می‌باشد، که این امر با مدل‌سازی ترمودینامیکی تشکیل رسوب آسفالتین تحقق می‌یابد.

در این پژوهش سعی شده است با استفاده از دو مدل ترمودینامیکی و با در نظر گرفتن خاصیت تجمعی آسفالتین‌ها، مقدار رسوب آسفالتین در شرایط دمایی و فشاری مختلف بدست آورده شود. همچنین اثر تغییر ترکیب نفت خام به واسطه اضافه شدن موادی مانند دی‌اکسیدکربن نیز بررسی شده است.

در فصل اول، آسفالتین‌ها و ساختار آنها مورد مطالعه قرار گرفته و خواص، مکانیزم‌های رسوب و عوامل مؤثر بر رسوب آسفالتین مورد بررسی قرار گرفته است. فصل دوم مشتمل بر مروری بر مدل‌های ترمودینامیکی ارائه شده برای پیش‌بینی رسوب آسفالتین می‌باشد.

در فصل سوم تئوری AEOS به طور کامل شرح داده شده و با انجام فرضیات لازم، معادلات مورد نیاز برای تعیین مقدار رسوب آسفالتین به دست آورده شده است.

در فصل چهارم به تشریح معادله CPA که از تئوری آشفتگی بدست آمده است، پرداخته و پس از معرفی پارامترها و توابع بکار رفته در آن، فرم کلی این معادله برای بررسی رفتار فازی رسوب آسفالتین ارائه شده است.

مقدمه

در فصل پنجم نتایج حاصل از مدل‌سازی با دو معادله AEOS و CPA برای چند نمونه از نفت ارائه شده و بالاخره در فصل ششم نتیجه‌گیری و پیشنهادهایی درباره ادامه کار ارائه گردیده است.

فصل اول:

آسفالتین ها و خواص آنها