



دانشگاه صنعتی شیراز

دانشکده مهندسی شیمی - نفت و گاز

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته مهندسی شیمی (گرایش گاز)

مطالعه تجربی و مدلسازی ترمودینامیکی شرایط تشکیل واکس

توسط:

سیده سیما پارسا

اساتید راهنما:

دکتر جعفر جوانمردی

دکتر خشایار نصری فر

بهمن ۱۳۹۰

بسمه تعالی

مطالعه تجربی و مدلسازی ترمودینامیکی شرایط تشکیل واکس

پایان نامه ارائه شده به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی

برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

توسط:

سیده سیما پارسا

گروه مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشکده مهندسی شیمی

دانشگاه صنعتی شیراز

ارزیابی پایان نامه توسط هیئت داوران با درجه: عالی

دکتر جعفر جوانمردی، دانشیار مهندسی شیمی (استاد راهنما)

دکتر خشایار نصری فر، دانشیار مهندسی شیمی (استاد راهنما)

دکتر فاطمه سبزی، استادیار شیمی فیزیک (استاد مشاور)

دکتر لشنی زادگان، استادیار مهندسی شیمی (استاد مدعو)

مدیر امور آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه: مهندس نصرت الله علی قنبری

بهمن ۱۳۹۰

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

سپاس بی کران

پروردگار یکتا را که هستی‌مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمون‌مان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از بذر علم و معرفت را روزی‌مان ساخت.

اساتید بزرگوام در طول دوره تحصیل، به ویژه استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر جوانمردی و استاد بزرگوام جناب آقای دکتر نصری‌فر که بی شک به پایان رساندن این رساله بدون یاری و همراهی شان مقدور و میسر نمی نمود.

مادر دلسوز و پدر مهربانم و خواهر و برادر عزیزم که در تمام لحظات زندگی همراه و همدلم بوده اند.

تقدیم به روح پاک سربازان وطن

شہید میر مسعود جوادین دیوشلی

و

سید عباس جوادین دیوشلی

چکیده

مطالعه تجربی و مدلسازی ترمودینامیکی شرایط تشکیل واکس

توسط:

سیده سیما پارسا

پدیده رسوب واکس در مخازن نفتی در مراحل مختلف عملیات تولید، انتقال و فرآوری مشاهده می‌شود. تشکیل واکس پدیده‌ای نامطلوب است زیرا منجر به انسداد خط لوله و تجهیزات عملیاتی می‌شود که در نتیجه سبب کاهش نرخ جریان و یا افت فشار زیاد می‌شود و به دلیل زمان وقفه تولید برای حذف آن بسیار پرهزینه است. راه حل های متفاوتی برای کاهش رسوب واکس پیشنهاد شده است که می‌توان به عایق کردن، تکنولوژی‌های تزریق موادشیمیائی و استراتژی های مدیریت گرمائی اشاره کرد که همگی شان مستلزم هزینه‌های زیادی است. منطقی ترین روش پیش بینی شرایط واکس و ممانعت از تشکیل آن است. در این تحقیق سه سیستم نرمال آلکانی شامل نرمال تترادکان+ نرمال هگزادکان، نرمال هگزاادکان+ نرمال اکتادکان و نرمال آندکان+ نرمال اکتادکان مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفته و داده های WDT آن بر حسب درصد وزنی به دست آمده است. از مدل های اکتیویته *Regular, Ideal Solution*، *Wilson Predictive*، *Solution*، *Predictive UNIQUAC* و *UNIFAC* برای پیش بینی تعادلات جامد-مایع در ترکیبات دوتائی استفاده شد که نیازی به استفاده از معادله حالت ندارند. در نهایت با مقایسه نتایج مدل ها با داده‌های آزمایشگاهی، مدل اکتیویته‌ای که تطابق قابل قبولی با داده‌های آزمایشگاهی دارد برای هر یک از دو فاز مایع و جامد پیشنهاد شده است.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول - مقدمه.....
۲	۱-۱ تعریف واکس پارافینی.....
۴	۲-۱ اهمیت بررسی موضوع.....
۶	۳-۱ مکانیسم رسوب واکس.....
۷	۱-۳-۱ نفوذ ملکولی.....
۷	۲-۳-۱ نفوذ برونین.....
۷	۳-۳-۱ پخش برش.....
۸	۴-۳-۱ ته نشینی بر اثر جاذبه.....
۸	۴-۱ فاکتور هائی موثر بررسوب واکس.....
۹	۱-۴-۱ دما.....
۱۲	۲-۴-۱ ترکیب اجزا نفت خام.....
۱۴	۳-۴-۱ فشار.....
۱۵	۴-۴-۱ فاکتور های سهیم دیگر.....
۱۷	۵-۱ ساختار رسوب.....
۲۰	۶-۱ فوق گرمایش و فوق سرمایش.....
۲۱	۷-۱ رفتار فازی.....
۲۲	۸-۱ گذار فاز.....
۲۵	فصل دوم- مروری بر تحقیقات گذشته.....
۳۲	فصل سوم- مدل سازی ترمودینامیکی.....
۳۷	۱-۳ مدل محلول جامد.....
۳۹	۱-۱-۳ مدل محلول جامد ایده آل.....

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۳۹	۱-۱-۱-۳ مدل پدرسن
۴۳	۲-۱-۱-۳ مدل اریکسون
۴۴	۲-۱-۳ مدل محلول جامد غیر ایده آل
۴۴	۱-۲-۱-۳ مدل وُن
۴۹	۲-۲-۱-۳ مدل ون بهبود یافته
۵۱	۳-۲-۱-۳ مدل کوتینهو
۵۶	۲-۳ مدل چند جامدی
۵۹	فصل چهارم- کارهای آزمایشگاهی انجام شده در این پایان نامه
۶۱	۱-۴ مواد شیمیائی مورد استفاده در این پایان نامه
۶۲	۲-۴ تجهیزات آزمایشگاهی و مواد مصرفی
۶۵	۳-۴ آماده سازی سیستم جهت انجام هر آزمایش
۶۵	۴-۴ روش انجام آزمایش
۶۷	۵-۴ داده های آزمایشگاهی
۶۹	فصل پنجم- نتایج
۸۲	فصل ششم- جمع بندی و پیشنهادات
۸۳	۱-۶ جمع بندی
۸۳	۲-۶ پیشنهادات
۸۵	فهرست مراجع

فهرست جدول ها

عنوان	صفحه
جدول (۱-۳) ثوابت معادله (۳-۲۷).....	۳۹
جدول (۲-۳) پارامتر حلالیت برای ترکیبات مختلف تا ۴۰ اتم کربن.....	۴۸
جدول (۱-۴) درصد خلوص و شرکت فراهم کننده مواد استفاده.....	۶۳
جدول (۲-۴) داده های آزمایشگاهی WDT بدست آمده در این پایان نامه برای سیستم نرمال تترادکان+ نرمال هگزادکان بر اساس درصد وزنی نرمال هگزادکان.....	۶۸
جدول (۳-۴) داده آزمایشگاهی WDT برای سیستم نرمال آندکان+ نرمال اکتادکان بر اساس درصد وزنی نرمال اکتادکان.....	۶۹
جدول (۴-۴) داده آزمایشگاهی WDT برای سیستم نرمال هگزادکان+ نرمال اکتادکان بر اساس درصد وزنی نرمال اکتادکان.....	۶۹
جدول (۱-۵) مدل های اکتیویته استفاده شده در انجام مدل سازی.....	۷۲
جدول (۲-۵) درصد خطای مطلق متوسط برای سیستم نرمال تترادکان+ نرمال هگزادکان.....	۸۰
جدول (۳-۵) درصد خطای مطلق متوسط برای سیستم نرمال هگزادکان+ نرمال اکتادکان.....	۸۱
جدول (۴-۵) درصد خطای مطلق متوسط برای سیستم نرمال آندکان+ نرمال اکتادکان.....	۸۱

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱) درشت دانه، ریزدانه و شبکه رسوب کریستال واکس.....	۳
شکل (۲-۱) نمای کلی در مورد چگونگی اثر شدت رسوب واکس بر انسداد خط لوله.....	۶
شکل (۳-۱) اثر گرادیان دما بر رسوب واکس	۹
شکل (۴-۱) پارافین های مختلف شرکت کننده در تشکیل واکس.....	۱۲
شکل (۵-۱) توزیع نرمال آلکان ها در رسوب واکس پارافینی بر اساس تعداد اتم های کربن.....	۱۳
شکل (۶-۱) اثر نرخ جریان بر نرخ رسوب واکس.....	۱۶
شکل (۷-۱) تصاویر شماتیک از مدل تبلور ایده آل پارافین.....	۱۷
شکل (۸-۱) رشد صفحه ای رسوب واکس در تصویر میکروسکوپی.....	۱۸
شکل (۹-۱) نمای میکروسکوپی فاز روتاتور.....	۲۰
شکل (۱۰-۱) نمای میکروسکوپی فاز تریکلینیک.....	۲۰
شکل (۱۱-۱) نمودار فازی مخلوط هیدروکربن ها.....	۲۱
شکل (۱۲-۱) نمای کلی از فرآیند فرضی تغییر فاز مایع- جامد.....	۲۳
شکل (۱-۳) دسته بندی مدل های ترمو دینامیکی رسوب واکس.....	۳۳
شکل (۲-۳) شکل ترمودینامیکی تغییر فازی بین حالت جامد و مایع یک ترکیب خالص.....	۳۴
شکل (۳-۳) مدل جامد-مایع پیشنهادی توسط پدرسن.....	۴۰
شکل (۴-۳) فاز چند جامدی برای رسوب واکس.....	۵۶
شکل (۱-۴) سل تعادلی.....	۶۴
شکل (۲-۴) سیستم هوشمند تنظیم دمای حمام.....	۶۵
شکل (۳-۴) نمای کلی سیستم آزمایشگاهی.....	۶۶
شکل (۴-۴) شکل نوعی تعادل جامد-مایع.....	۶۸

- شکل (۱-۵) مقایسه نقاط آزمایشگاهی و روش ترمودینامیکی Approach I ۷۴
- شکل (۲-۵) مقایسه نقاط آزمایشگاهی و روش ترمودینامیکی Approach II ۷۴
- شکل (۳-۵) مقایسه نقاط آزمایشگاهی و روش ترمودینامیکی Approach III ۷۵
- شکل (۴-۵) مقایسه نقاط آزمایشگاهی و روش ترمودینامیکی Approach IV ۷۵
- شکل (۵-۵) مقایسه نقاط آزمایشگاهی و روش ترمودینامیکی Approach V ۷۶
- شکل (۶-۵) مقایسه نقاط آزمایشگاهی و روش ترمودینامیکی Approach VI ۷۶
- شکل (۷-۵) مقایسه نقاط آزمایشگاهی و روش ترمودینامیکی Approach VII ۷۷
- شکل (۸-۵) مقایسه نقاط آزمایشگاهی و روش ترمودینامیکی Approach VIII ۷۷
- شکل (۹-۵) مقایسه نقاط آزمایشگاهی و روش ترمودینامیکی Approach IX ۷۸
- شکل (۱۰-۵) مقایسه نقاط آزمایشگاهی و روش ترمودینامیکی Approach X ۷۸
- شکل (۱۱-۵) مقایسه نقاط آزمایشگاهی و روش ترمودینامیکی Approach XI ۷۹
- شکل (۱۲-۵) مقایسه نقاط آزمایشگاهی و روش ترمودینامیکی Approach XII ۷۹
- شکل (۱۳-۵) مقایسه نقاط آزمایشگاهی و روش ترمودینامیکی Approach XIII ۸۰
- شکل (۱۴-۵) مقایسه نقاط آزمایشگاهی و روش ترمودینامیکی Approach XIV ۸۰
- شکل (۱۵-۵) مقایسه نقاط آزمایشگاهی و روش ترمودینامیکی Approach XV ۸۱

فهرست نشانه های اختصاری

تعداد اتم کربن	C_n
ظرفیت گرمایی فاز مایع	C_p^L
ظرفیت گرمایی فاز جامد	C_p^S
فوغاسیته	f
آنتالپی	H
شمارنده اجزا	i
شمارنده اجزا	j
ثابت تعادل	K
مایع	L
جرم ملکولی	M_w
تعداد اجزا	n
فشار	P
فشار بحرانی	P_c
پارامتر سطحی UNIFAC و UNIQUAC	q
ثابت جهانی گازها	R
پارامتر حجمی	r
جامد	S
دما	T
دما بحرانی	T_c
حجم	V
جز مولی	x
عدد هم گرایی	Z
جز مولی	Z_f

حروف یونانی

اختلاف	Δ
ضریب بیمرکزی	w
پارامتر انرژی مشخصه	τ
ضریب اکتیویته	γ
انرژی تقابل	λ
ضریب فوگاسیته	Φ
پارامتر انرژی مشخصه	θ

بالا نویس

بحرانی	C
محاسبه شده	cal
تجربی	exp
ذوب	F
شمارنده جز	I
شمارنده جز	J
گذار	tr

پایین نویس

بحرانی	C
محاسبه شده	cal
تجربی	exp
ذوب	F
شمارنده جز	I
شمارنده جز	J
خالص	$pure$

تصعيد *sub*

گذار *tr*

تبخير *vap*

فصل اول

مقدمه

۱-۱ تعریف واکس پارافینی

نفت خام واکسی به طور عمده متشکل از انواع مختلف هیدروکربن های سبک و سنگین (پارافینها^a، آروماتیک ها^b، نفتن ها^c و غیره) میباشد. هرچند در غلظت بسیار کم حاوی ترکیبات سنگین آلی دیگر (غیر هیدروکربن ها) نظیر رزین ها^d، آسفالتین ها^e، مرکاپتن ها^f و ترکیبات آلی فلزی^g نیز است.

رسوب واکس اغلب به عنوان رسوب پارافین معرفی می شود. این مسئله به دو دلیل است نخست این که پارافین ها جز اصلی در رسوب واکس محسوب می شوند و مقدارشان بیشتر از مقدار سایر اجزا موجود در جامد است دوم اینکه پارافین ها نخستین ترکیباتی هستند که در زمان تشکیل واکس، رسوب می کنند.

واکس ها معمولا در دمای اتاق جامد هستند زیرا بیشتر شامل هیدروکربن های پارافینی (C₁₈ - C₃₆) می شوند که تحت عنوان واکس پارافینی شناخته شده اند. واکس ها از لحاظ استحکام از خمیری شکل تا شکننده تغییر می کنند، و معمولا ویسکوزیته پائینی در دما های بالای دمای ذوبشان دارند. ظاهر واکس می تواند از درخشان^h تا مات متفاوت باشد اما ظاهر شیشه ای ندارند. استحکام (یا سختی) و حلالیت واکس ها بستگی به دمائی دارد که در آن قرار دارند. ترکیبات هیدروکربنی واکس در حالت های مختلف ماده (گاز، مایع و یا جامد) موجودند که بستگی به دما و فشارشان دارد. وقتی واکس منجمد می شود، شکل کریستالی را ایجاد می کند. کریستال های شکل گرفته از واکس به عنوان پارافین، درشت دانهⁱ شناخته شده اند در حالی که کریستال های شکل گرفته توسط نفتن، واکس ریزدانه^j می نامند که در شکل (۱-۱) دیده می شود.

^aParaffins

^bAromatics

^cNaphthens

^dResins

^eAsphaltenes

^fMercaptans

^gOrganometallic

^hTranslucent

ⁱMacrocrystalline

^jMicrocrystalline



شکل (۱-۱) درشت دانه، ریزدانه و شبکه رسوب کریستال واکس [۱]

هیدروکربن درحالت خالص، نقطه جوش و انجماد(یا ذوب) مشخصی دارد که قابل اندازه گیری در آزمایشگاه است. با دانستن پارامترهای انرژی بین مولکولی^b یا خواص بحرانی^c و ضریب بی مرکزی^d و یا ضریب شکست هیدروکربن^e، نقطه جوش شان توسط روابط فشاربخار یا معادله حالت هائی مختلف با دقت های متفاوت قابل پیش بینی است [۲] البته این روش ها قادر به پیش بینی نقطه انجماد نیستند.

وقتی دمای نفت خام واکسی کاهش می یابد، ابتدا اجزا سنگین تر در سیستم شروع به منجمد شدن میکنند. بالاترین دمائی که در آن اولین بلور واکس پارافینی بر اثر سرمایش نفت خام واکسی ظاهر می شود دمای ظاهر شدن واکس^f نامیده میشود.

واکس یک ترکیب از نفت خام است که در محلول باقی می ماند تا زمانیکه شرایط عملیاتی مناسب رسوب فراهم شود. شرایطی که حاصل تغییرات در دما و فشار تعادلی نفت خام است. به محض فراهم آمدن شرایط رسوب (بلوریزاسیون)، واکس با مکانسیم های مختلف نظیر: پراکندگی ملکولی^g، توزیع برش^h، توزیع بروانیⁱ و ته نشینی بر اثر جاذبه رسوب می کند. توزیع برونین و ته نشینی بر اثر جاذبه مهمترین روش ها در رسوب واکس محسوب می

a

^bIntermolecular energy parameters

^cCritical property

^dAcenteric factor

^eRefractive index

^fWax appearance temperature(WAT)

^gMolecular diffusion

^hShear dispersion

ⁱBrownian diffusion

^jGravity settling

شوند. رسوب واکس در همه بخش های تولید شامل: م^۳خزن، چاه، لوله گذاری، خط لوله و تجهیزات سطح گزارش شده است.

رسوب واکس سبب کاهش تولید، کاهش قطر لوله و افزایش انرژی مورد نیاز شده و بر جنبه اقتصادی تولید اثر منفی می گذارد. روش های مفید موجود که به حذف این شرایط کمک می کنند شامل تکنیک های مکانیکی، شیمیایی و گرمایی هستند.

کاهش دمایی و اتلاف گرمایی یک عامل اصلی در تشکیل واکس است زیرا واکس زمانی شروع به رسوب از نفت خام می کند که دما به دمایی برابر یا کمتر از نقطه ابری شدن^a (دما ظاهر شدن واکس) کاهش می یابد. هر چند عامل های دیگر مثل فشار، ترکیب نفت، نسبت نفت به گاز، نسبت نفت به آب، نرخ جریان و زبری سطح لوله نیز سبب تشکیل رسوب واکس می شود.

۱-۲- اهمیت بررسی موضوع

رسوب پارافین ها از نفت خام واکسی معمولاً در عملیات های تولید، انتقال و نیز فرآوری مشاهده می شود. تجزیه واکس پدیده ای نامطلوب است زیرا منجر به انسداد خط لوله و تجهیزات عملیاتی می شود که در نتیجه سبب کاهش نرخ جریان شده و یا سبب افزایش افت فشار می شود. در شکل (۱-۲) نمای کلی از تاثیر پدیده رسوب واکس بر انسداد خط لوله را می بینید. ملکول های واکس وقتی دما کاهش می یابد، به علت کاهش حلالیت پارافین های سنگین (یعنی نرمال آلکانهای سنگین تر از C₁₈) در فاز مایع، بلوریزه شده و سرانجام در دردیواره لوله رسوب می کنند. دما ظاهر شدن واکس دمایی نسبتاً کمتر از دما مایع^b را نشان می دهد و به دما ناپدید شدن^c واکس نزدیک تر است. دما ناپدید شدن واکس در جریان سرمایه رخ می دهد و بالاترین دمایی را نشان می دهد که دو فاز جامد و مایع در تعادل هستند. حتی در گام های سرمایه یا گرمایش یک درجه سلسیوس، دما

^aCloud point

^b Liquid temperature

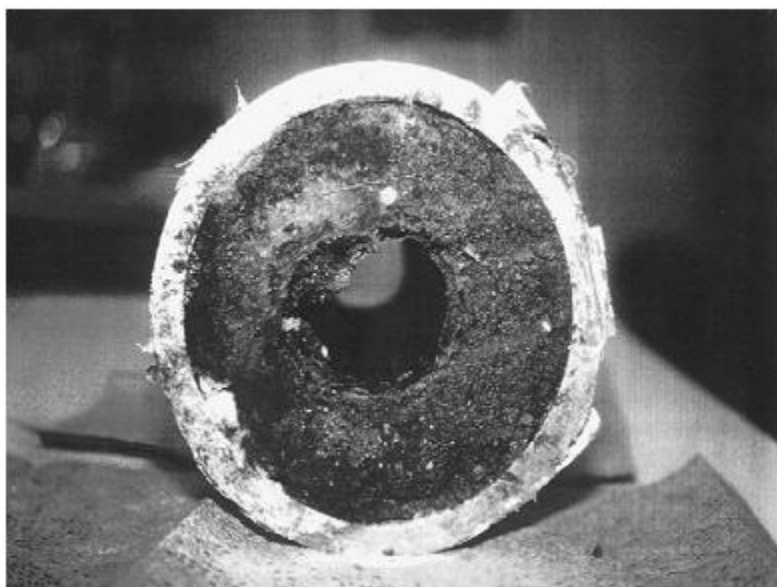
^c Wax disappear point(

ناپدید شدن واکس مخلوط واکس و حلال تا حدود سه درجه سلسیوس بیش تر از دما ظاهر شدن گزارش شده است.

کنترل پارافین ها سالانه هزینه ای هنگفتی را سبب می شود که به صورت مستقیم حاصل از حذف متناوب هزینه حاصل از افزایش تلفات ناشی از انرژی اسب بخار مورد نیاز، تلفات تولید، خسارت آسیب و تمیز نمودن تجهیزات و نیرو انسانی است. هیچ یک از روش های جدید و یا سنتی قادر نیستند به طور کامل مشکل واکس نسبتا شدید را حل کنند. روش های فیزیکی شامل برش و زدایش مخازن و گرفتگی های قابل حل در بهترین شرایط به ندرت به اپراتور اجازه می دهد مدت بیشتری به عملیات ادامه دهد. از این رو بیشترین توجه معطوف به عملیات های گرمائی نظیر نفت و بخار داغ و هیترها بوده است. لازم به ذکر است که گرمایش به تنهایی رسوب را به ندرت از یک موقعیت مکانی به موقعیت دیگر جابه جا می کند اما مشکل جریانی همچنان باقی می ماند. گرایش عمده امروز بر رویکرد شیمیائی متمرکز است [۴,۵]. اگر مشکل پارافین محدود باشد حلال یک رویکرد مناسب است اما اگر پارافین به میزان متوسط یا زیاد رسوب کند این روش کار ساز نبوده و البته هزینه های هنگفتی را شامل می شود. از این رو حل مشکل رسوب واکس که سال ها است به صنعت نفت هم در زمینه تکنیکی و هم در زمینه اقتصادی آسیب می رساند نیازمند یک طرح مدیریتی است که با کنترل یا ممانعت تشکیل رسوب واکس سبب کاهش یا حذف مشکلات تکنیکی و اقتصادی مربوطه شود.

مسائل اقتصادی مربوط به تجزیه واکس:

- افزایش ویسکوزیته مایع و اختلال در جریان سیال.
- کاهش قطر داخلی و انسداد احتمالی خط تولید و کانال های جریان.
- تغییر در ترکیب جریان مخزنی و رئولوژی جریان به دلیل جدایش فازی به عنوان رسوب جامد واکس
- اعمال فشار اضافی بر تجهیزات پمپ کردن مربوطه در اثر افزایش میزان جامد در خط لوله.
- محدود کردن ظرفیت عملیاتی کل سیستم تولید.



شکل (۲-۱) نمای کلی در مورد چگونگی اثر شدت رسوب واکس بر انسداد خط لوله [۶]

نقش بحرانی اقتصاد در محصولات نفت خام سبب شده تجزیه واکس یک مسئله مهم در صنعت محسوب شود زیرا سرمایه گذاری عمده و هزینه های عملیاتی با گسترش رسوبات نفتی پارافینی افزایش می یابد. این مسئله سبب ایجاد مشکلات اقتصادی جدی بر متصدیان چنین میادینی شده و حتی زمانی که به دلیل انسداد تجهیزات توسط رسوب میدان نفتی از نظر اقتصادی به صرفه نباشد منجر به ترک آن می شود.

۱-۳ مکانیسم رسوب

رسوب غالباً برای توصیف پدیده ته نشینی استفاده می شود. ضروری است که تفاوت بین این دو مفهوم روشن گردد. ته نشینی به عنوان پدیده ای تعریف می شود که فاز جامد درون فاز مایع شکل می گیرد درحالی که رسوب به شکل گیری و رشد لایه ای از جامد ته نشین شده روی سطح اطلاق می شود. علاوه بر این یکی از شرایط ضروری اما ناکافی برای پدیده رسوب این است که جامد از محلول مایع ته نشین شود. از این رو ته نشینی پیش از رسوب رخ می دهد و لزوماً منتهی به رسوب نمی شود. علاوه بر این ته نشینی اساساً تابعی از متغیرهای ترمودینامیکی مثل: ترکیب اجزا، فشار و دما است در حالی که رسوب علاوه بر این عوامل به هیدرودینامیک جریان، انتقال گرما و جرم و تقابل جامد-جامد و نیز جنس سطح