

ارائه مدل ترمودینامیکی به منظور پیش بینی دمای نقطه ابری شدن واکس

عباس شهرآبادی^{۱*}، محسن قربانی نداف^۲، سعید عباسی^۳

۱- دانشیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

۲- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

۳- مربی مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۴/۰۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۳/۱۹

پیام‌نگار: shahrabadia@ripi.ir

چکیده

در این تحقیق یک مدل ترمودینامیکی به منظور پیش‌بینی دمای نقطه ابری شدن واکس در نفت خام‌های واکس دار ارائه شده است. مدل پیشنهادی، از نوع مدل جامد است و نظریه محلول‌های منظم با هدف محاسبه ضرایب فعالیت به کار گرفته شد. در محاسبه این ضرایب لازم است پارامترهایی چون آنتالپی ذوب، اختلاف ظرفیت گرمایی اجزا نیز محاسبه شود، به منظور تصحیح مدل‌های قبلی، از یک ضریب تنظیمی به صورت حاصلضرب این ضریب و آنتالپی ذوب بهره گرفته شد، و سپس این پارامتر با توجه به داده‌های آزمایشگاهی موجود در نوشتگان، تنظیم و به کار گرفته شد. آنگاه نتایج مدل حاضر با مقادیر آزمایشگاهی نقطه ابری شدن و نیز با نتایج حاصل از مدل‌های پژوهشگران قبلی مقایسه شد. این مقایسه نشان می‌دهد که تصحیحات انجام شده در پیش‌بینی مدل به مقادیر آزمایشگاهی به نحو چشمگیری تأثیر داشته است، به طوری که مقدار خطای متوسط کمتر از ۰.۵٪ محاسبه شد.

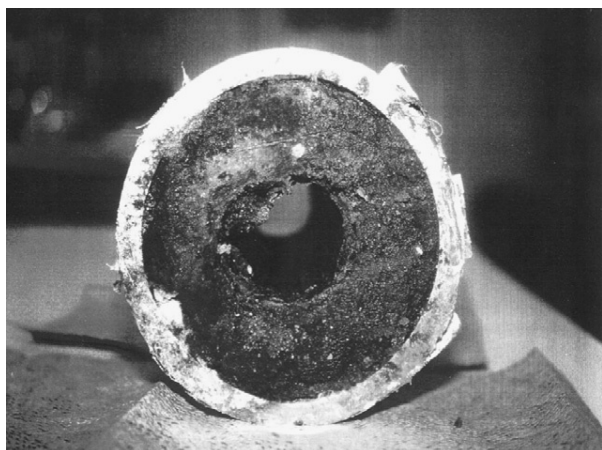
کلیدواژه‌ها: مدل جامد، نقطه ابری شدن، رسوب واکس، نفت خام، ضریب فعالیت

۱. مقدمه

یکی از انواع رسوبهای تشکیل‌شده در مخازن، تجهیزات، و لوله‌های انتقال نفت خام، رسوبهای پارافینی و واکس است که به بروز مشکلات فراوانی در صنعت نفت منجر شده است. واکسهای پارافینی ترکیبات آلی‌اند که در شرایط عادی، در نفت خام محلول‌اند. این مواد، وزن مولکولی نسبتاً بالایی دارند و سری‌های مانسته متفاوتی تشکیل می‌دهند. ترکیبات شناخته شده‌ای که احتمالاً در رسوب یافت می‌شوند، عبارتند از: هیدروکربنهای آلیفاتیک با زنجیره

مستقیم و یا شاخه دار، هیدروکربن‌های آروماتیک، نفتنها و رزینها و آسفالتینها. این ترکیبات هم به صورت خالص و هم به شکل ترکیبی از یکدیگر، می‌توانند در نفت خام یافت شوند. طول و تعداد زنجیره‌های کناری و حضور سیکلو آلکانها و آروماتیکها و حلقه‌های فشرده، بر نقطه ذوب، نقطه جوش و حلالیت این ترکیبات (واکسهای پارافینی) در نفت خام تأثیر پر دامنه‌ای می‌گذارند [۱]. وقتی محلولی شامل ترکیبات واکس سرد باشد، ابری از ذرات واکس به تدریج در داخل محلول ظاهر می‌شود که به آن

* تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، مرکز مطالعات ازدیاد برداشت از مخازن

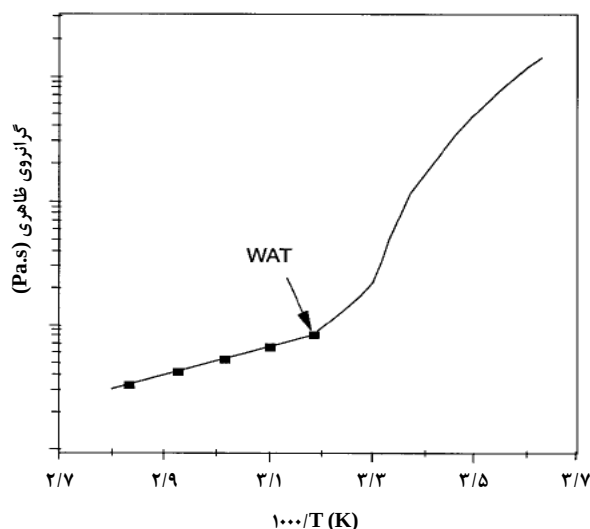


شکل ۲. گرفتگی لوله انتقال نفت خام در اثر انباشت رسوب واکس [۹].

مطابق شکل (۲)، قطر داخلی لوله بر اثر انباشته شدن رسوب واکس در جداره لوله انتقال بسیار کاهش یافته که در این مرحله بهره‌گیری از روشهای فیزیکی، همچون توپک رانی، ضروری بوده و در موارد مربوط به انباشتگی بیشتر تولید متوقف می‌شود. هرچند نقطه ابری شدن و نقطه ریزش، خواص ترمودینامیکی مشخصی برای نفت‌های خام واکس‌دار به‌شمار می‌آیند، موقعیت نسبی آنها در نمودار فازی فشار-دما و نیز میزان رسوب تشکیل شده و تجمع آن، به پارامترهای مختلفی بستگی دارد که از جمله مهمترین آنها ترکیب سیال هیدروکربنی، دما، فشار، سرعت سرد شدن و جرم مولکولی پارافین‌هاست. وجود رسوبهای دیگری چون مواد آسفالتینی و یا ناخالصی‌های جامد و مقدار آب موجود در ترکیب را نیز باید در نظر گرفت. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که تشکیل رسوب واکس در مراحل اولیه، حساسیت بسیار زیادی به ترکیب سیال دارد [۱۱ و ۱۰].

برای بررسی و مطالعه هر کدام از پارامترهای یادشده، لازم است تأثیر هر پارامتر بر حلالیت واکس در مخلوط هیدروکربنی را بررسی کنیم، زیرا تشکیل رسوبات در مخلوط و در پی آن نشست آنها بر روی سطح جامد، ناشی از کاهش حلالیت واکس است. مثلاً، با افزایش دما، میزان حلالیت واکس افزایش می‌یابد و یکی از مهمترین عوامل تغییر شرایط تعادلی کاهش دما طی فرآیند تولید به‌شمار می‌آید. آزمایشهای به‌عمل آمده روی رسوبات میدانهای مختلف، تأثیر دما بر ذوب این رسوبها را نشان می‌دهد [۱۲]. مراجعه به

دمای نقطه ابری شدن^۱ واکس می‌گویند. به بیان دیگر، نقطه ابری شدن عبارت است از دمایی که در آن نخستین بلورهای واکس تشکیل می‌شوند. اولین رسوبهای تشکیل شده، ترکیبات پارافینی با شاخه‌های مستقیم‌اند. این دما را دمای ظهور واکس^۲ نیز می‌گویند. روش‌های استاندارد را مؤسسات معتبر، به‌منظور اندازه‌گیری این دما، ارائه داده‌اند. پیش‌بینی دمای تشکیل رسوبهای واکس و در نظر گرفتن این دما در طراحی تجهیزات مربوط به استخراج، تولید و بهره‌برداری از نفت خام یا برش‌های نفتی، اهمیت خاصی دارد. در نقطه ابری شدن، با توجه به افزایش گرانشی نفت خام، جریان نفت در خطوط انتقال به سختی صورت می‌گیرد و ضمن افزایش توان لازم به‌خاطر تلمبه کردن نفت در لوله، نشست رسوبها سبب مشکلات عدیده‌ای می‌شوند. در شکل (۱) افزایش شدید گرانشی را در این نقطه مشاهده می‌کنید [۲].

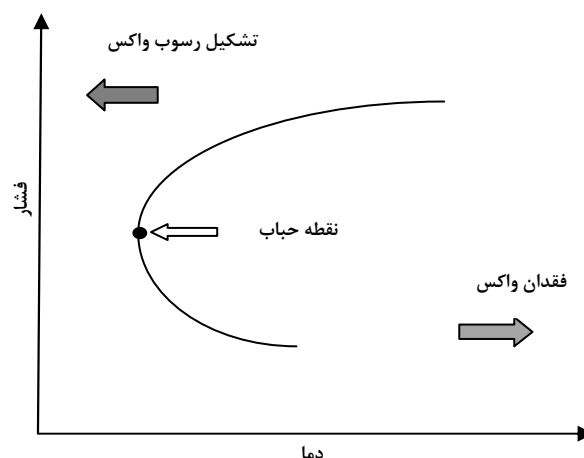


شکل ۱. تغییرات گرانشی نفت خام با دما [۲].

این پدیده را تاکنون پژوهشگران مختلف به صورت آزمایشگاهی و مدل‌سازی ریاضی مطالعه کرده‌اند [۳-۸]. رسوب مواد پارافینی در نفت خام به دلیل تغییر در شرایط تعادلی ترمودینامیکی رخ می‌دهد که به کاهش حلالیت واکس در مخلوط نفت خام منجر می‌شود. در شکل (۲) انباشتگی رسوب واکس در لوله‌های انتقال نفت خام را مشاهده می‌کنید.

1. Cloud Point Temperature
2. Wax Appearance Temperature

نمودار فازی شکل (۳) تاثیر دما بر روی رسوب واکس را نشان می‌دهد.



شکل ۳. تأثیر رابطه دما- فشار بر روی تشکیل واکس.

همانگونه که قبلاً نیز گفته شد، دمای نقطه ابری شدن در بررسی پدیده تشکیل رسوب واکس اهمیت زیادی دارد و اگر بتوان به گونه‌ای و با قطعیت لازم این نقطه را پیش‌بینی کرد، می‌توان حتی‌الامکان با دوری از شرایط این نقطه، رسوب را به تعویق انداخت و یا مقدار آن را به حداقل ممکن رسانید و در واقع با این کار از کاهش تولید نفت جلوگیری کرد. در این بررسی، مدل ترمودینامیکی ارائه شده توسط ون [۱۷] مدل پایه در نظر گرفته شد و پس از انجام تصحیحاتی در محاسبه آنتالپی ذوب و اختلاف ظرفیت گرمایی اجزاء، به تهیه برنامه رایانه‌ای به منظور پیش‌بینی کردن نقطه ابری شدن اقدام شد. در ادامه، چگونگی محاسبات نقطه ابری شدن در این مدل ترمودینامیکی و گردش کار برنامه به طور کامل توضیح و سپس نتایج این مدل با مدل‌های پژوهشگران دیگر مقایسه و ارائه خواهد شد.

۲. محاسبات دمای ابری شدن

به منظور محاسبه نقطه ابری شدن واکس مدلی لازم است که از طریق آن بتوان شرایط تشکیل و نیز مقدار رسوب واکس را پیش‌بینی کرد. مطالعات فراوانی در زمینه ترمودینامیک رسوب و نشست واکس به منظور رسیدن به این نوع مدل انجام شده است. پایه و اساس تمامی این بررسی‌ها، تعادلهای فازی است. همان گونه که می‌دانیم، شرط لازم برای وجود تعادل ترمودینامیکی بین دو فاز (در اینجا مایع و جامد) برابری فوگاسیته هر جزء در دو فاز است [۱۸]:

$$f_i^L(T, P, x^L) = f_i^S(T, P, x^S) \quad (1)$$

در رابطه بالا T, P و x به ترتیب، فشار، دما و ترکیب فاز مورد نظر و اندیسه‌های بالایی L و S نمایانگر فاز مایع و جامدند. اختلاف مدل‌های موجود ناشی از محاسبه فوگاسیته‌های مختلف مایع و جامد است که پژوهشگران مختلف انجام داده‌اند. فوگاسیته جزء i در مخلوط مایع را می‌توان از این قرار محاسبه کرد:

$$f_i^L(P, T, x^L) = x_i^L \gamma_i^L(P, T, x^L) f_{pure,i}^L(P, T) \quad (2)$$

که $f_{pure,i}^L(P, T)$ فوگاسیته جزء i در مایع خالص در دما و فشار مورد نظر و γ_i^L ضریب فعالیت جزء i در فاز مایع است. در صورتی

از دیگر پارامترهای مهم در مقدار رسوب واکس وزن مولکولی واکس موجود در نفت خام است. در دمای ثابت با افزایش وزن مولکولی واکس، دمای نقطه ذوب آن نیز افزایش یافته و نهایتاً حلالیت آن کاهش می‌یابد که این موضوع توسط آزمایشهای متعددی به اثبات رسیده است. از بررسی اطلاعات حاصل از آزمایشها ملاحظه شده است که کاهش وزن مولکولی ماده حل شونده باعث کاهش نقطه ابری شدن شده که این امر به تاخیر در رسوب و نشست واکس می‌انجامد [۱۳ و ۱۴].

علاوه بر موارد یادشده در بالا، عوامل دینامیکی چون دبی جریان نیز در مقدار این رسوبها مؤثرند. با دانستن چگونگی تاثیر دما و فشار بر تشکیل این رسوبها، انتظار می‌رود با افزایش دبی جریانی، از تشکیل این مواد کاسته شود و عملاً نیز چنین است. با افزایش دبی جریانی (از طریق تغییر کاهنده جریانی) سیال در ستون چاه، به دلیل ایجاد افت فشار بیشتر، سریعتر به نقطه حباب می‌رسد و تغییرات دما و فشار کمتری خواهد داشت [۱۵].

از سوی دیگر، باید گفت که براساس آمار گرفته شده از میداین مختلف که دچار مشکل تولید واکس‌اند، مشخص شده است که تولید مواد پارافینی از درجه سنگینی (API) نفت تقریباً مستقل است. مثلاً، میداینی با درجه API ۳۰ و API ۳۵/۴ که از جمله نفتهای سبک به‌شمار می‌آیند و میدانی با درجه API ۲۵/۵ که از جمله نفتهای سنگین به‌حساب می‌آید، با این مشکل روبرویند [۱۶].

Φ کسر حجمی هر جزء در فاز مورد نظر است و از روابط زیر به دست می آید:

$$\Phi_i^L = \frac{x_i^L V_i^L}{\sum_{j=1}^N \Phi_j^L \delta_j^L} \quad \Phi_i^S = \frac{x_i^S V_i^S}{\sum_{j=1}^N \Phi_j^S \delta_j^S} \quad (7)$$

وَن در سال ۱۹۸۶، مقادیر پارامتر حلالیت را برای پارافین ها تا C₄₀ گزارش کرده است. بسیاری از پژوهشگران بعدی، از مدل وَن بهره برده اند. هانسن و همکاران نیز در مدل خود برای محاسبات تعادلی گاز-مایع از معادله حالت و برای فاز جامد، مدل جامد آرمانی را به کار برده و برای فاز مایع از نظریه محلولهای پلیمری سود جستند [۲۰]. محدودیتی که در بهره گیری از نظریه محلولهای پلیمری از این قرار است که ضریب فعالیت محاسبه شده در حدود 10^{-10} به دست می آید که با واقعیت تطابق ندارد. پدرسن و همکاران نیز بر اساس مدل وَن مدل خود را با بهره گیری از نظریه محلولهای باقاعده اصلاح شده برای هر دو فاز مایع و جامد ارائه دادند [۵]. در سال ۱۹۹۸ کوتینهو و همکارانش از دیدگاه UNIFAC^۲ به منظور توصیف فاز مایع بهره بردند. و به این ترتیب مدل جدیدی را ارائه دادند که از لحاظ دیدگاه با مدل های قبلی متفاوت تر بود [۲۱]. آنگر و همکارانش در سال ۱۹۹۵ در ضمن مطالعات رفتار فازی سیالات میعانی، مدلی ساده برای تبلور مواد جامد از سیال هیدروکربنی ارائه کردند. مبنای مدل آنها محاسبه انرژی آزاد گپیس ماده جامد خالص از انرژی آزاد فاز مایع است که این انرژی از معادله حالت پنگ-رابینسون با بهره گیری از خواص ذوب محاسبه کردند. باید گفت که این پژوهشگران در محاسبات خود از ΔC_p چشم پوشی کردند [۲۲].

در هر حال، پس از تعیین فوگاسیته ها لازم است با بهره گیری از تعریف ضریب نسبت کسر مولی اجزا در فاز جامد به مایع، محاسبات پیگیری شوند. این ضریب با استفاده از معادلات (۳) و (۴) به صورت زیر در می آیند:

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \left(\frac{f_{pure,i}^L}{f_{pure,i}^S} \right) \quad (8)$$

که این ضریب معادل یک فرض شود، اصطلاحاً محلول آرمانی در نظر گرفته می شود. به همین ترتیب، فوگاسیته جزء i در فاز جامد (واکس) نیز به این قرار قابل محاسبه است:

$$f_i^S(P, T, x^S) = x_i^S \gamma_i^S(P, T, x^S) f_{pure,i}^S(P, T) \quad (3)$$

کلیه جمله های معادله بالا به صورت معادله مشابه مایع تعریف می شوند.

باید گفت که فوگاسیته جزء i در فاز مایع را با مدل ضریب فوگاسیته نیز می توان محاسبه کرد:

$$f_i^L(T, P, x^L) = x_i^L \phi_i^L(T, P, x^L) P \quad (4)$$

ϕ_i^L ضریب فوگاسیته جزء مورد نظر در فاز مایع است. در صورت استفاده از یک معادله حالت در محاسبات تعادلی گاز مایع، معادله بالا قابل استفاده خواهد بود. نخستین تلاشها در خصوص استفاده از چنین معادلات ترمودینامیکی به منظور مدلسازی رسوب واکس توسط وَن انجام شد [۱۷]. وی در این مطالعه از معادله حالت سوو-ردلیش-کوانگ برای محاسبات تعادلی بخار-مایع و از دیدگاه محلول باقاعده اصلاح شده^۱ برای محاسبات تعادلی مایع-جامد سود جست. در این محاسبات، ضریب فعالیت با استفاده از پارامتر حلالیت هر جزء محاسبه شد. وی در سال ۱۹۸۹ مدل خود را با ترکیب نظریه محلولهای باقاعده اصلاح شده با معادله فلوری-هاگینز برای محاسبه ضرایب فعالیت در فاز مایع به کار گرفت و به این ترتیب مدل قبلی را اصلاح کرد [۱۹]. در این مدل ضرایب فعالیت از پارامترهای حلالیت اجزاء، بنابر تعریف زیر محاسبه می شود [۱۸].

$$\ln \gamma_i^L = \frac{V_i^L (\bar{\delta}^L - \delta_i^L)^2}{RT} \quad \ln \gamma_i^S = \frac{V_i^S (\bar{\delta}^S - \delta_i^S)^2}{RT} \quad (5)$$

که δ پارامتر حلالیت و V حجم مولی است. پارامتر $\bar{\delta}^L$ در معادله بالا به قرار زیر تعریف می شود:

$$\bar{\delta}^L = \sum_{i=1}^N \Phi_i^L \delta_i^L \quad \bar{\delta}^S = \sum_{i=1}^N \Phi_i^S \delta_i^S \quad (6)$$

و برای محاسبه $\left(\frac{f_{pure,i}^L}{f_{pure,i}^S}\right)$ از رابطه زیر استفاده می‌شود [۱۸]:

$$K_i^{SL} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \exp \left[\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C p_i}{R} \left(1 - \frac{T_i^f}{T} + \ln \frac{T_i^f}{T} \right) \right] \quad (9)$$

که، بنابر تعریف Δh_i^f و $C p_i$ و T_i^f ، به‌ترتیب، آنتالپی ذوب، ظرفیت گرمایی و دمای ذوب‌اند.

با بهره‌گیری از این مدل، پیش‌بینی نقطه ابری شدن نیز به سهولت انجام می‌شود. محاسبات دمای ابری شدن تقریباً مشابه دمای شبنم است [۲۳ و ۲۴]. به بیانی دیگر، در این محاسبات کسر مولی فاز مایع (نفت) را داریم و می‌خواهیم نخستین دمایی را که رسوب جامد تشکیل می‌شود و نیز کسر مولی فاز جامد (واکس) را به‌دست آوریم. معادله اصلی محاسبات نقطه ابری شدن معادله کسر مولی از این قرار است:

$$\sum_i x_i^L = 1.0 \quad (10)$$

حال با توجه به تعریف نسبت کسر مولی فاز جامد به مایع می‌توان نوشت:

$$x_i^S = x_i^L K_i^{SL} \quad (11)$$

یا، به بیانی دیگر:

$$\sum_i x_i^S - 1 = \sum_i K_i^{SL} x_i^L - 1 = 0. \quad (12)$$

باید گفت که برای محاسبه K_i^{SL} به مقادیر Δh_i^f و $\Delta C p_i$ نیاز داریم که تاکنون پژوهشگران مختلف از روابط و معادلات مختلفی برای محاسبه این مقادیر بهره برده‌اند. وُن در محاسبات خود از رابطه زیر به‌منظور محاسبه آنتالپی سود جست [۱۹]:

$$\Delta h_i^f = 0.1426 MW_i T_i^f \quad (13)$$

پدرسن و همکاران از رابطه زیر به‌منظور محاسبه آنتالپی بهره بردند [۵].

$$\Delta h_i^f = (0.5148) (\Delta h_i^f)_{won} \quad (14)$$

آنان تغییرات ظرفیت گرمایی را بر خلاف بسیاری پژوهشگران که مقدار ثابتی را در نظر گرفتند. تابعی از دما و جرم مولکولی را به صورت زیر نشان دادند:

$$\Delta C p_i^f = p_1 M w_i + p_2 M w_i T \quad (15)$$

که p_1 و p_2 اعداد ثابت مستقل از اجزایند. اریکسن در مطالعات خود رابطه آنتالپی را به قرار زیر به‌کار گرفت [۲۵]:

$$\Delta h_i^f = (1.14) (\Delta h_i^f)_{won} \quad (16)$$

در این مطالعه، برای بهبود بخشیدن نتایج مدل با نتایج ارائه شده موجود آزمایشگاهی، به‌منظور محاسبه این مقادیر، تصحیحات مشروح در زیر را در مدل به عمل آوردند که همان گونه که بعداً خواهیم دید، این تصحیحات در بهبود نتایج مدل بسیار موثر بود.

(الف) برای محاسبه آنتالپی ذوب، از ضرب کردن ضریبی در آنتالپی‌ای که وُن به‌کار گرفت، استفاده شد و این ضریب به عنوان یک پارامتر تنظیمی در مدل به‌کار رفت.

$$\Delta h_i^f = a (\Delta h_i^f)_{won} \quad (17)$$

(ب) ظرفیت گرمایی ویژه و نیز همچنین اثر دما در محاسبات وارد شد و رابطه به‌کار برده شده از جانب اریکسون به صورت زیر به کار رفت:

$$\Delta C p_i^f = b (p_1 M w_i + p_2 M w_i T) \quad (18)$$

و پارامتر تنظیمی b با توجه به داده‌های آزمایشگاهی محاسبه شد. یادآوری می‌شود که اکثر پژوهشگران دیگر از روابط ارائه شده توسط وُن استفاده کرده‌اند.

۳. مراحل محاسبات نقطه ابری شدن

حال با توجه به معادلات ذکر شده، می‌توان راه‌حلی به صورت زیر پیشنهاد کرد:

جدول ۱. ترکیب درصد وزنی مخلوطهای هیدروکربنی A, B [۲۶].

اجزاء	مخلوط A	مخلوط B
nC ₁₀	۶۴/۷۳	۶۵/۰۲
nC ₁₈	۰	۳/۵۵
nC ₁₉	۰	۳/۵۵
nC ₂₀	۱۰/۳۰	۳/۵۶
nC ₂₁	۷/۴۰	۳/۵۵
nC ₂₂	۵/۳۰	۳/۵۳
nC ₂₃	۳/۷۹	۳/۵۱
nC ₂₄	۲/۷۰	۳/۴۹
nC ₂₅	۱/۹۳	۳/۴۵
nC ₂₆	۱/۳۷	۳/۴۱
nC ₂₇	۰/۹۷۳	۳/۳۹
nC ₂₈	۰/۶۸۸	۰
nC ₂₉	۰/۴۸۷	۰
nC ₃₀	۰/۳۴۶	۰

جدول ۲. مقایسه نتایج محاسبات دمای ابری شدن

در فشار ۱/۰۱۳ بار [۲۶].

مخلوط A	مخلوط B	
۲۸۰	۲۵۰	برآورد اولیه
۲۹۴/۲۰۶	۲۹۸/۳۳۸	مدل حاضر
۲۹۳/۳۵	۲۹۷/۳۵	آزمایشگاهی
۳۰۰/۳۵	۳۱۰/۳۵	آزمایشگاهی [۲۶]
۳۰۰/۵۵	۳۰۱/۴۵	وُن [۱۹]
۲۹۸/۳۵	۲۹۹/۳۵	هانسن [۲۰]
۲۹۸/۴۵	۲۹۹/۹۵	پدرسن [۵]
۲۹۴/۳۵	۲۹۸/۱۵	کوتینهو [۲۱]
۲۹۰/۲۵	۲۹۶/۷۵	آنگرر [۲۲]

الف- مقدار اولیه‌ای برای کسر مولی فاز جامد (x_i^S) در نظر گرفته می‌شود. یکی از فرضهای معقول از این قرار است که کسر مولی سنگینترین جزء برابر یک و بقیه بسیار ناچیز فرض شوند. یک مقدار اولیه نیز به عنوان دمای ابری شدن، حدس زده می‌شود.

ب- مقدار K_i^{SL} با استفاده از معادله (۹) محاسبه می‌شود.

پ- مقادیر کسر مولی فاز جامد از معادله (۱۱) محاسبه می‌شود.
ت- در صورت برقراری تساوی (۱۲) مقادیر فرض شده برای ترکیب و دمای ابری شدن درست است، و در غیر این صورت لازم است مقادیر دما و ترکیب تصحیح و محاسبات بالا تکرار شوند. در خصوص تصحیح ترکیب، آخرین ترکیب به دست آمده در محاسبات، جایگزین ترکیب قبل خواهد شد. برای تصحیح دمای حدس زده شده، روشهای مختلفی وجود دارد که ما در زیر به ساده ترین آنها اشاره می‌کنیم:

اگر مجموع کسر مولی محاسبه شده برای فاز جامد کمتر از یک باشد، آنگاه می‌رسیم به:

$$T^{New} = 0.98 * T^{Old} \quad (19)$$

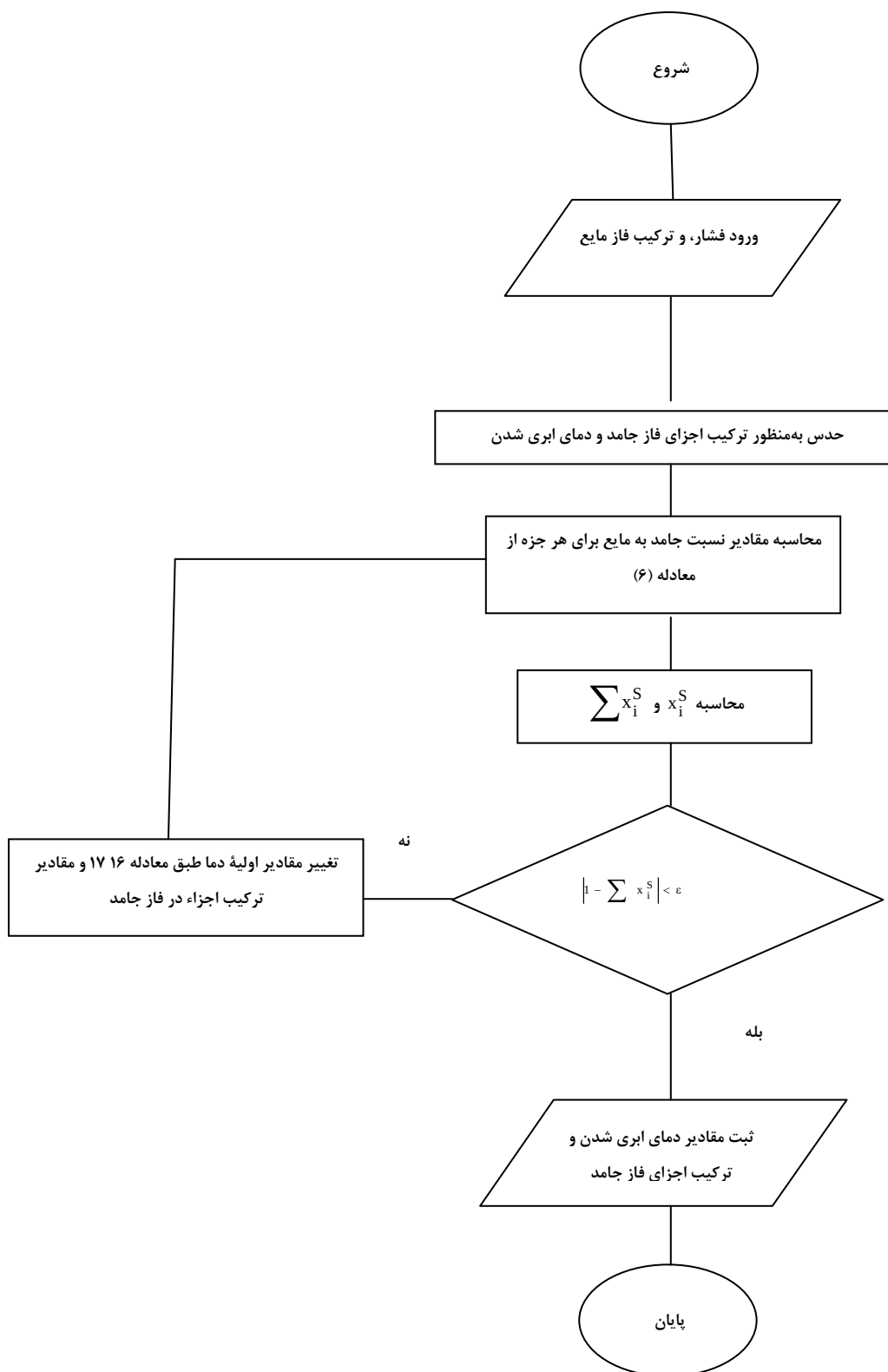
اگر مجموع کسر مولی محاسبه شده برای فاز جامد بزرگتر از یک باشد، آنگاه خواهیم داشت:

$$T^{New} = 1.02 * T^{Old} \quad (20)$$

گردش کار برنامه رایانه‌ای تهیه شده در شکل (۴) آمده است.

۴. بحث و نتایج

به منظور راستی آزمایی نتایج مدل ارائه شده از دو سیستم هیدروکربنی سنگین [۲۶] استفاده شد که ترکیب آنها در جدول (۱) داده شده است؛ و از طریق برنامه تهیه شده، مقدار دمای نقطه ابری شدن محاسبه و با نتایج آزمایشگاهی مقایسه شد؛ نتایج خروجی این مدل به همراه مقادیر به دست آمده و به کمک مدل‌های دیگر و نتایج آزمایشگاهی در جدول (۲) گردآوری و درج شده است.



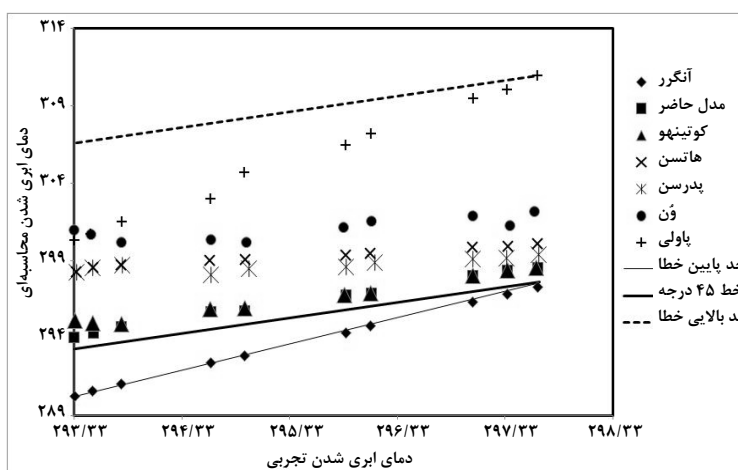
شکل ۴. گردش کار (روند نمای) برنامه تهیه شده برای محاسبه دمای نقطه ابری شدن.

همانگونه که ملاحظه می‌شود، نتیجه محاسبات حاصل از این مدل، بسیار رضایت بخش است. باید گفت که مدل حاضر نیز دمای ابری شدن را بالاتر از دمای آزمایشگاهی به دست می‌دهد. در واقع، اکثر مدل‌های ارائه شده برای تعادل فاز مایع-جامد، میزان دمای ابری شدن و نیز کسر مولی فاز جامد را معمولاً بیشتر از مقدار واقعی اش برآورد می‌کنند. مقایسه دمای نقطه ابری شدن مدل حاضر با تعدادی مدل‌های قبلی که توسط پژوهشگران قبلی محاسبه شده، نمایانگر نزدیکی مقدار پیش‌بینی شده به کمک این مدل، به داده‌های آزمایشگاهی، و در نتیجه پیش‌بینی این مدل نسبت به مدل‌های دیگر است. علت این امر تصحیحاتی است که در این مدل انجام پذیرفت. مراجعه به شکل (۵)، صحت این گفته را

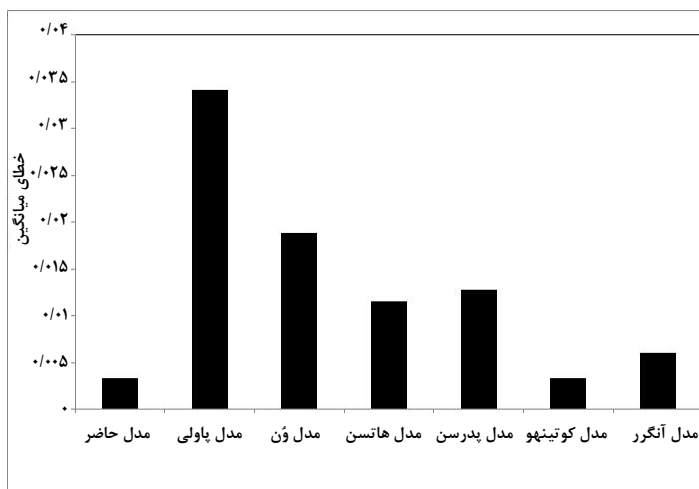
تأیید می‌کند.

شکل (۵) نتایج آزمایشگاهی نقطه ابری شدن را در مقابل محاسبات و نتایج مدل‌های دیگر نشان می‌دهد. نزدیکی نتایج مدل حاضر به خط ۴۵ درجه نیز دلیلی بر صحت خروجی این مدل است. در حالی که مدل‌هایی چون مدل پاولی و یا مدل وُن فاصله بیشتری از این خط دارند.

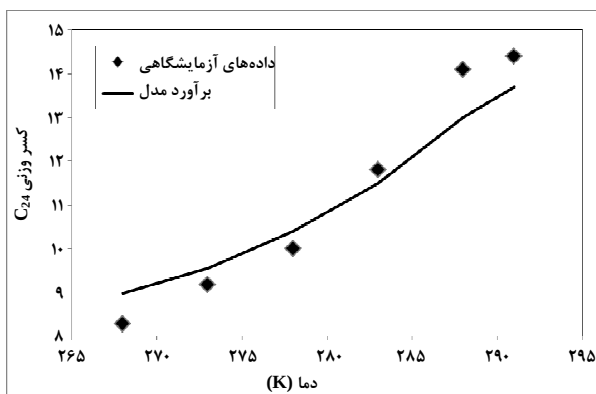
میانگین خطای هر مدل در پیش‌بینی دمای ابری شدن نیز در شکل (۶) آمده است. مقدار خطای میانگین این مدل نیز تأیید دیگری بر صحت نتایج این مدل است. خطای میانگین این مدل کمتر از ۰/۵٪ است که در محاسبات مهندسی خطای معقولی به حساب می‌آید.



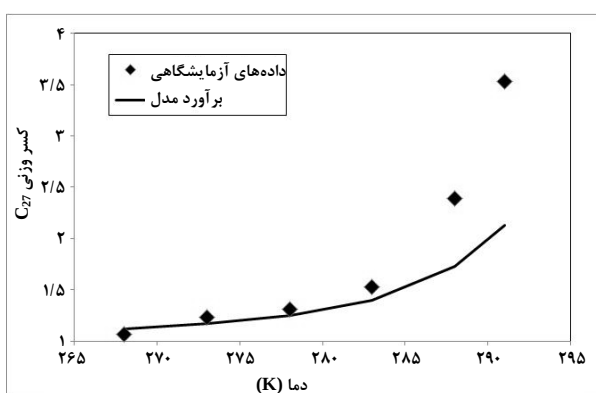
شکل ۵. مقایسه مدل‌های مختلف با داده‌های آزمایشگاهی نقطه ابری شدن.



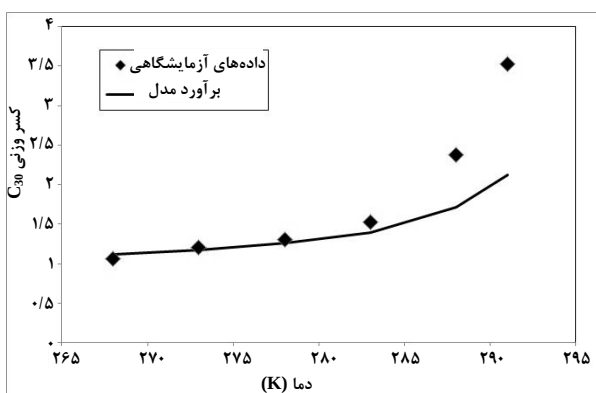
شکل ۶. میانگین خطای ایجاد شده در محاسبه نقطه ابری شدن در مدل‌های مختلف.



شکل ۸. کسر مولی C_{24} در واکس در دماهای مختلف.



شکل ۹. کسر مولی C_{27} در واکس در دماهای مختلف.

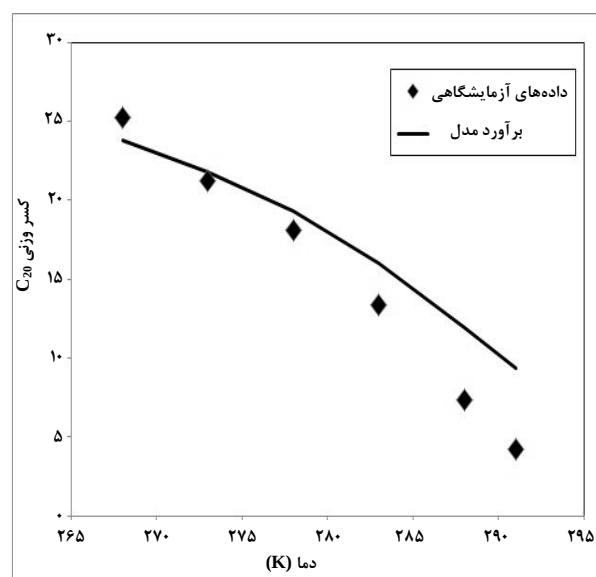


شکل ۱۰. کسر مولی C_{30} در واکس در دماهای مختلف.

جدول ۳. مقادیر R^2 برای نمودارهای ۷ تا ۱۰.

جزء	R^2
C_{20}	۰/۸۳۰۳
C_{24}	۰/۹۲۰۱
C_{27}	۰/۴۵۹۴
C_{30}	۰/۴۶۰۲

همانگونه که قبلاً گفتیم، از سایر خروجی‌های مدل ترکیب هر جزء در فاز جامد است که مثلاً، ترکیب اجزاء C_{20} ، C_{24} ، C_{27} و C_{30} در دماهای مختلف در شکل‌های (۷) الی (۱۰) آمده است. ملاحظه می‌شود که این نتایج نیز به خوبی با نتایج آزمایشگاهی مطابقت دارند. مقایسه ترکیب این چهار جزء نشان می‌دهد که اجزای سبکتر موجود در فاز جامد با پیش‌بینی مدل همخوانی بهتری دارند. با افزایش جرم مولکولی جزء موجود در فاز جامد پیش‌بینی مدل از نتایج آزمایشگاهی فاصله بیشتری می‌گیرد و خطای بیشتری مشاهده می‌شود. علت این امر آن است که آنتالپی ذوب که با جرم مولکولی نسبت مستقیم دارد و طبعاً با افزایش جرم مولکولی، آنتالپی هم افزایش خواهد یافت، و تنظیم پارامتر وارد شده در محاسبات آنتالپی به سختی صورت می‌پذیرد. در جدول (۳) مقادیر R^2 هر کدام از نمودارها محاسبه و گزارش شده‌اند که مراجعه به این جدول تاییدی بر نتایج یادشده در بالاست. از سوی دیگر، در دماهای بالاتر که مقدار اجزا در فاز جامد کاهش می‌یابد مدل مقدار رسوب را از مقدار واقعی بیشتر پیش‌بینی می‌کند؛ در حالی که در دماهای پایین تر که مقدار رسوب واکس بیشتری مشاهده می‌کنیم، توانایی مدل در پیش‌بینی مقدار رسوب افزایش می‌یابد و در واقع این امر یکی از نقاط قوت مدل به‌شمار می‌آید، زیرا پیش‌بینی مقدار رسوب در دماهای پایین تر که مقدار رسوب در آنها بیشتر و مشکل حادث است، نیز بالطبع از اهمیت بیشتری برخوردار است.



شکل ۷. کسر مولی C_{20} در واکس در دماهای مختلف.

مقادیر کسر مولی برای ترکیبات یادشده در بالا، در جدول (۴) درج شده است.

جدول ۴. کسر مولی اجزاء در فاز جامد(واکس) برای مخلوط A در فشار ۱۳/۰ بار.

C30		C27		C24		C20		T (K)
محاسبه شده	آزمایشگاهی	محاسبه شده	آزمایشگاهی	محاسبه شده	آزمایشگاهی	محاسبه شده	آزمایشگاهی	
۱/۱۱	۱/۰۶	۳/۳	۳/۰۱	۸/۹۸	۸/۲۴	۲۳/۶۵	۲۵/۰۵	۲۶۸/۲۵
۱/۱۶	۱/۲	۳/۵۴	۳/۴	۹/۵۴	۹/۱۳	۲۱/۷۵	۲۱/۱۸	۲۷۳/۲۵
۱/۲۵	۱/۲۸	۳/۹۴	۳/۷۲	۱۰/۳۵	۱۰/۰۲	۱۹/۲۱	۱۸/۰۴	۲۷۸/۲۵
۱/۳۹	۱/۵۲	۴/۶۰	۴/۵۵	۱۱/۵۱	۱۱/۷۴	۱۵/۹۴	۱۳/۳۳	۲۸۳/۱۵
۱/۷۲	۲/۳۸	۵/۹۷	۶/۷۸	۱۳/۰۲	۱۴/۰۷	۱۱/۷۸	۷/۲۶	۲۸۸/۱۵
۱/۱۲	۳/۵۲	۷/۳۲	۹/۵۴	۱۳/۶۳	۱۴/۳۶	۹/۲۶	۴/۰۹	۲۹۰/۸۵

۵. نتیجه گیری کلی

نمادها و نشانه‌ها

f_i^L	فوگاسیته جزء i در فاز مایع	در این بررسی، یک مدل ترمودینامیکی به منظور پیش‌بینی نقطه
f_i^S	فوگاسیته جزء i در فاز جامد	ابری شدن واکس در مخلوطهای هیدروکربنی ارائه شد. مدل
$f_{pure,i}^L$	فوگاسیته جزء خالص i در فاز مایع	ارائه شده بر مبنای تعریف یک نسبت جامد به مایع برای هر جزء
$f_{pure,i}^S$	فوگاسیته جزء i در فاز جامد	است. برای انجام محاسبات نقطه ابری لازم بود مقدار این نسبت
K_i^{SL}	نسبت تعادلی جامد به مایع	برای هر جزء محاسبه شود که برای این منظور، این ضریب به
x_i^S	کسر مولی جزء i در فاز جامد	پارامترهایی چون آنتالپی ذوب و ظرفیت گرمایی ویژه و ضرایب
x_i^L	کسر مولی جزء i در فاز مایع	فعالیت مرتبط شد. بنابراین، دقت در محاسبه هر یک از این
Δh_i^f	آنتالپی ذوب جزء i	پارامترها الزامی است. برای محاسبه این پارامترها، از روابط و
T_i^f	دمای ذوب جزء i	مدلهای مختلفی بهره گرفته شده است. در این تحقیق، برای
V_i^L	حجم مولی جزء i در فاز مایع	محاسبه هر کدام، تصحیحاتی اعمال شد. نتایج خروجی مدل برای
V_i^S	حجم مولی جزء i در فاز جامد	نقطه ابری شدن نشان می‌دهند که مدل حاضر نسبت به مدلهای
γ_i^L	ضریب فعالیت جزء i در فاز مایع	قبلی از خطای کمتری برخوردار است، و می‌تواند دمای ابری شدن
γ_i^S	ضریب فعالیت جزء i در فاز جامد	را نزدیکتر به مقادیر آزمایشگاهی پیش‌بینی کند. ترکیب اجزای
		مختلف موجود در فاز جامد نیز به خوبی قابل پیش‌بینی است. از این
		رو، می‌توان ادعا کرد که مدل جدید حاضر برای پیش‌بینی کردن
		نقطه ابری شدن که پارامتر بسیار مهمی در مطالعات پدیده رسوب
		واکس به شمار می‌آید، مدلی قابل اعتماد است و به کمک آن می‌توان
		در شرایط مختلف این مقدار را به نحو مطلوبی پیش‌بینی کرد.

- [1] Bai, Y., Bai, Q., "Wax and Asphaltenes, Subsea Engineering Handbook", GULF PROFESSIONAL PUBLISHING, ISBN: 978-0-12-397804-2, 483-504, (2012).
- [2] Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A., Prausnitz, J. M., "Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures", AIChE J., 42, 239-248, (1996).
- [3] Hsu, J. J. C., Brubaker, J. P., "Wax deposition measurement and scale-up modeling for waxy live crudes under turbulent flow conditions", SPE 29976, International Meeting on Petroleum Engineering, Beijing, China, November 14-17 (1995).
- [4] Weingarten, J. S., Euchner, J. A., "Methods for predicting wax precipitation and deposition", SPE Prod. Eng., February 1998, 121-126, (1988).
- [5] Pedersen, K. S., Skovborg, P., Rønningsen, H. P., "Wax precipitation from North Sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling", Energy & Fuels 5, 924-932, (1991).
- [6] Daridon, J.-L., Pauly, J., Coutinho, J. A. P., Montel, F., "Solid-wax-vapor phase boundary of a North Sea waxy crude: measurement and modeling", Energy & Fuels 15, 730-735, (2001).
- [7] Hammami, A., Raines, M. A., "Paraffin deposition from crude oils: comparison of laboratory results to field data", SPE 38776, presented at SPE ATCE, San Antonio, October 5-8, (1997).
- [8] Pan, H., Firoozabadi, A., Fotland, P., "Pressure and composition effect on wax precipitation: experimental data and model results", SPE 36740, presented at SPE ATCE, Denver, October 6-9, (1996).
- [9] Banki, R., Hoteit, H., Firoozabadi, A., "Mathematical formulation and numerical modeling of wax deposition in pipelines from enthalpy-porosity approach and irreversible thermodynamics", International Journal of Heat and Mass Transfer, 51, 3387-3398 (2008)
- [10] Derakhshan, T., Shariati, A., "Prediction of wax precipitation temperature in petroleum reservoirs upon methane injection", Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 98-99, 1-10 (2012)
- [11] Mohammadi, A. H., Richon, D., "A Monodisperse Thermodynamic Model for Estimating asphaltene Precipitation", AIChE Journal, Vol. 53, No. 11, 2940-2947, (2007)
- [12] Tuttle, R. N., "High-pour-point and asphaltic crude oil and condensates", J. Petroleum Technology, 1192-96, (1983).
- [13] Reistle, C. E., "Paraffin and congealing oil problems", Bull. USBM, No. 348, (1932).
- [14] Riberio, F. S., "Paraffin deposition in petroleum pipelines", Universidade Catolica do Rio de Janeiro, (1996).
- [15] Sadeghazad, A., Chrisriansen, R. L., "The effect of cloud point temperature on wax deposition", SPE 49467, 8th Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference held in Abu Dhabi, U.A.E., 11-14 October, (1998).
- [16] Esmaeilzadeh, F., Fathi Kaljahi, J., Ghanaei, E., "Investigation of different activity coefficient models in thermodynamic modeling of wax precipitation", Fluid Phase Equilibria, Vol. 248, Issue 1, 7-18 (2006).
- [17] Won, K. W., "Thermodynamic calculation of cloud point temperatures and wax phase compositions of refined hydrocarbon mixtures", Fluid Phase Equilibria 53, 377-396, (1989).
- [18] Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., de Azevedo, E. G., "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., (1969).
- [19] Won, K. W., "Thermodynamics of Solid Solution-Liquid - Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon", Fluid Phase Equilibria 30, 265-279, (1986).
- [20] Hansen, J. H., Fredenslund, A., Pedersen, K. S., Rønningsen, H. P., "Thermodynamic model for predicting wax formation in crude oils", AIChE J. 34, 1937-1942, (1988).
- [21] Coutinho, J. A. P., Andersen, S. I., Stenby, E. H., "Evaluation of activity Coefficient models in predict of alkane solid-liquid equilibria" Fluid Phase Equilibria, 103(1), 23-39 (1995).
- [22] Ungerer, P., Faissat, B., Leibovici, C., Zhou, H., Behar, E., Moracchini, G., Courry, J. P., "High pressure, high temperature reservoir fluids: investigation of synthetic condensate gases containing a solid hydrocarbon", Fluid Phase Equilibria, 111, 287-311 (1998).
- [23] Maddox R. N., Erbar, J. H., "Gas conditioning and processing", Vol. 3, Campbell Petroleum Series, Oklahoma, (1982).
- [24] Firoozabadi A., "Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs", McGraw-Hill, New York, (1999).
- [25] Erickson, D. D., Niesen, V. G., Brown, T. S., "Thermodynamic measurement and prediction of paraffin precipitated in crude oil", SPE 26604, presented at SPE ATCE, Houston, October 3-6, 1993.
- [26] Pauly J., Dauphin, C., Daridon, J. L., "Liquid-solid equilibria in decane + multi-paraffins system", Fluid Phase Equilibria, Vol. 149, 191-207, (1998).