

محاسبه رسوب آسفالتین - رزین با استفاده از معادله حالت تجمعی (AEOS) با استفاده از معادله حالت SRK به عنوان ضریب تراکم پذیری فیزیکی

پژوهش نفت

سال بیستم

شماره ۶۱

صفحه ۱۵-۳، ۱۳۸۹

امیرحسین سعیدی دهاقانی و محسن وفایی سفتی*

بخش مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

vafaiesm@modares.ac.ir

تعادلی مایع- مایع انجام می شود. با محاسبه مقدار رسوب آسفالتین به دست آمده از انجام مدل سازی و مقایسه آن با نتایج تجربی، می توان مقدار رسوب رزین همراه آسفالتین را نیز محاسبه کرد.

واژه های کلیدی: آسفالتین، رزین، معادله حالت تجمعی، ضریب تراکم پذیری شیمیایی، رسوب

مقدمه

آسفالتین ها به طور کلی ترکیبات سنگینی هستند که در نفت یافت می شوند. این ترکیب دارای ساختار مولکولی پیچیده ای است که می توان از آن به عنوان مجموعه مولکول های غیر هیدروکربنی قابل حل در بنزن و غیر قابل حل در حلال های با جرم مولکولی کم و نیز نرمال آلکان ها یاد کرد. براساس مطالعات آزمایشگاهی گمان می رود این ترکیبات به صورت پاره ای حل شده و پاره ای در حالت کلوئیدی در نفت وجود دارند. عوامل تشکیل رسوب در مخازن، تغییرات فشار، دما و ترکیب نفت می باشد.

چکیده

رسوب آسفالتین در مخازن نفتی، یکی از مشکلات مهم تولید است. انسداد در محیط متخلخل سازند نفتی، دهانه چاه و تأسیسات فرآوری از مشکلات جدی تولید نفت های آسفالتینی می باشد. ساخت مدل پیش بینی رسوب به آن دلیل با اهمیت است که می توان براساس نتایج آن سیستم های تزریقی و تولیدی را به گونه ای طراحی کرد که مانع تشکیل رسوب آسفالتین شود و یا مقدار آن را به حداقل برساند. معادله حالت تجمعی یکی از کارآمدترین مدل هایی است که برای اینگونه مطالعات به کار می رود. در تئوری سیال تجمعی فرض می شود که ضریب تراکم پذیری از دو بخش، ضریب تراکم پذیری فیزیکی و ضریب تراکم پذیری شیمیایی تشکیل شده است. برای بخش فیزیکی آن از معادله حالت سو آو ردلیچ کوانگ استفاده شده و بخش شیمیایی به دست آمده در این کار نیز به آن اضافه شده است. با استفاده از فرض بی اثر بودن اجزاء آسفالتین و رزین بر فاز بخار، همچنین مایع بودن رسوب آسفالتین و رزین که فرض های قابل قبولی هستند، ابتدا محاسبات تعادلی بخار- مایع انجام شده و سپس محاسبات

یک اگریگیت آسفالتین-رزین حل شده و پایدار می‌دهد. قابلیت رزین برای حل کردن پیوندهای بین مولکولی آسفالتین منجر به کاهش اندازه اگریگیت می‌شود. در حلال‌های کمتر آروماتیک، آسفالتین‌ها به خاطر ناسازگاری حلال با حل‌شونده تشکیل اگریگیت‌های بزرگتری می‌دهند. نفت‌های خام با نسبت آسفالتین به رزین بالاتر تمایل بیشتری به رسوب ترکیبات آلی نشان می‌دهند. فاکتورهای دیگر شامل طبیعت هیدروکربن‌های موجود در نفت، پلی دیسپرسیته و پلاریته آسفالتین و رزین، وجود ترکیباتی مانند پارافین و واکس، مواد آلی فلزدار و طبیعت مجرا نیز در رسوب نقش ایفا می‌کنند. نکته اینکه وقتی مقدار رزین نفت خام کمتر از غلظت بحرانی است، افزایش مقدار رزین نمونه منجر به کاهش رسوب آسفالتین در نفت می‌شود تا ناحیه ای که آسفالتین رسوب نمی‌کند. بعد از این خود رزین رسوب می‌کند و رسوب آن افزایش می‌یابد. برای کمی کردن همه این فاکتورها باید مدل پیش‌بینی کننده‌ای ارائه شود که همه این اثرات را دخالت دهد.

بنابراین اهمیت مدل‌سازی پدیده رسوب آسفالتین در صنعت استخراج و فرآوری نفت مشخص می‌شود. این ترکیبات را می‌توان به صورت تجمعی از ترکیبات سنگین در نظر گرفت و لذا مدل‌های ترمودینامیکی که برای مطالعه تجمع ملکولی به کار می‌روند نیز برای مدل‌سازی رسوب آسفالتین نیز به کار می‌روند [۴ و ۵].

آندروکو نشان داده است که در سیستم‌های حاوی یک جزء تجمعی، معادله حالت می‌تواند شامل دو جزء شیمیایی و فیزیکی باشد. این روش شامل حل تحلیلی عبارت تعادل شیمیایی برای یک معادله حالت خاص پس از فرض یک مدل تجمعی و قواعد اختلاط مناسب برای منومرها و چند مرهاست. اگرچه محاسبات تحلیلی خیلی پیچیده‌اند، امکان دارد به یک معادله حالت با شکل بسته با ساختار تجمعی دست یابیم. فرض می‌شود یک سیال تجمعی مخلوطی از منومرها، دیمرها و غیره است [۶].

مروری بر مدل‌های پیش‌بینی رسوب

مدل‌های ترمودینامیکی ملکولی، مدل‌های ترمودینامیکی کلئیدی، مدل‌های ترمودینامیکی فراکتال، نمونه‌هایی از

این عوامل سبب به هم خوردن تعادل شیمیایی موجود در مخزن می‌شود که نتیجه آن تشکیل رسوب خواهد بود. در ایران مخازن متعددی دچار مشکل رسوب ترکیبات سنگین شامل آسفالتین می‌باشند. رسوب آسفالتین در مخازن نفتی باعث کاهش نفوذپذیری و تغییر ترشوندگی سنگ مخزن و در نهایت کاهش تولید نفت از مخزن می‌شود [۱ و ۴]. از این رو بررسی رفتار فازی رسوب آسفالتین و دانستن این امر که آسفالتین تحت چه شرایط و در هر شرایط چه مقدار رسوب می‌کند از اهمیت خاصی برخوردار است. این ترکیبات را می‌توان به صورت تجمعی از ترکیبات سنگین در نظر گرفت و لذا مدل‌های ترمودینامیکی که برای مطالعه تجمع ملکولی به کار می‌رود، می‌تواند برای مدل‌سازی رسوب آسفالتین نیز به کار رود.

با وجود این مشکلات، فقدان اطلاعات دقیق از ساختار و مکانیسم تشکیل و حتی جرم مولکولی دقیق آسفالتین که خود نیز به دلیل عدم وجود آگاهی از نیروهای بین مولکولی می‌باشد، شناخت این پدیده را دشوارتر و در عین حال حیاتی‌تر کرده است. سیالات مخزنی، مخلوط پیچیده‌ای از هیدروکربن‌ها هستند که ترکیب و خواصشان به صورت کامل شناخته شده نیست. اجزای سبک سیال شامل گازهای سبک همراه با ملکول‌های سبک هیدروکربنی (شامل CO_2 ، H_2S ، N_2 ، C_1 ، C_2 ، C_3 ، $i\text{-C}_4$ ، $n\text{-C}_4$) هستند، در حالی که باقیمانده نفت شامل گستره وسیعی از ترکیبات پارافینی، نفتنی و آروماتیکی است که محدوده وزن ملکولی آن‌ها تقریباً از ۱۰۰ تا ۲۰۰۰ می‌باشد. هنگامی که شرایط محیط تغییر می‌کند، ترکیبات هیدروکربنی سنگین رسوب کرده و به شکل یک توده جامد ظاهر می‌شوند.

به منظور توسعه مدل مورد نظر، اجزای تجمعی در نفت خام را دو جزء آسفالتین و رزین در نظر می‌گیریم. درحالی که به اثرات دما، حلال، آروماتیک بودن و پلار بودن توجه زیادی شده، حل شدن آسفالتین توسط رزین کاملاً بررسی نشده است. رزین‌ها کمتر از آسفالتین‌ها آروماتیک هستند. به دلیل کاهش آروماتیک بودن، انحلال‌پذیری آنها در حلال‌های آلیفاتیک قوی‌تر و به طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از آسفالتین‌ها است. بخش‌های آروماتیک رزین‌ها احتمالاً بخش دنباله حلقوی آسفالتین‌ها را حل می‌کند و تشکیل

برای محاسبات نقطه شروع تجمع آسفالتین خوب است ولی برای میزان رسوب، پیش‌بینی ضعیفی دارد خصوصاً در فشارهای بالا، این ضعف به خوبی دیده می‌شود [۱۱]. نیم و همکاران مدلی برای کمی کردن رسوب آسفالتین در نفت ارایه کردند [۱۲]. در این مدل آسفالتین به‌عنوان فاز جامد در نظر گرفته می‌شود. آسفالتین‌ها به دو شبه جزء رسوب کننده غیررسوب کننده تقسیم می‌شوند.

اخیراً وو و همکاران یک مدل ترمودینامیکی بر مبنای تئوری کلونیدال و مدل SAFT ارایه داده‌اند [۱۳]. این مدل برآزش خوبی از داده‌های آزمایشگاهی رسوب نفت دارد. از آنجا که این مدل آسفالتین را به عنوان یک شبه جزء معرفی می‌کند، پدیده‌های مربوط به پلی دیسپرسیته اجزاء را مانند اختلاف وزن مولکولی آسفالتین رسوب کرده با محلول رقیق مورد استفاده که از پدیده آگریگیت شدن نتیجه می‌شود را نمی‌تواند توضیح دهد.

آندرسون و اسپایت اخیراً بر روی مدل‌های ترمودینامیک مولکولی منو دیسپرس بر مبنای ایده‌های پارامتر حلالیت بازنگری انجام داده‌اند [۱۴]. آنها نتیجه گرفتند که هیچکدام از آنها قادر نیستند رسوب آسفالتین را به صورت کمی مدل کنند. زیان اصلی مدل‌های منو دیسپرس این است که آنها پدیده آگریگیت شدن آسفالتین را به حساب نمی‌آورند. این که چرا این مدل‌ها در برخی موارد درست و در موارد دیگر غلط هستند به پراکندگی و طبیعت آسفالتین و حلال بستگی دارد. فرایند آگریگیت شدن توزیع وزن مولکولی آگریگیت‌ها را به همراه دارد که منجر به پلی دیسپرسیته در خواص آسفالتین می‌شود.

مدل دیگر مدل کلونیدی است که منصوری و همکاران براساس ترمودینامیک کلونیدها ارائه کردند. آنها فرض کردند که ذرات نامحلول جامد آسفالتین در نفت خام معلق هستند و از طریق جذب رزین‌ها بر روی سطح‌شان پایدار شده‌اند. در این مدل ابتدا محاسبات تعادلی مایع-بخار به کمک معادله حالت انجام می‌گیرد تا مشخصات فاز مایع که آسفالتین ممکن است از آن رسوب کند مشخص شود [۱۵].

مدل‌های ترمودینامیکی هستند که برای پیش‌بینی مقدار رسوب آسفالتین‌ها ارائه شده‌اند. مدل‌های ترمودینامیکی ملکولی خود نیز به دو دسته تک پراکندگی^۱ و چندپراکندگی^۲ تقسیم می‌شوند [۷]. مدل‌های ترمودینامیکی ملکولی نسبت به سایر مدل‌ها دارای تعداد پارامترهای کمتر و در نتیجه به داده‌های آزمایشگاهی کمتری نیاز دارند و به همین دلیل مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند [۸]. در اکثر این مدل‌ها جرم ملکولی آسفالتین، پارامتر حلالیت آسفالتین، حجم مولار آسفالتین و دانسیته آسفالتین به‌عنوان بخشی از پارامترهای ورودی مدل مورد نیاز می‌باشند. در حالی که اندازه‌گیری و یا تخمین دانسیته و پارامتر حلالیت آسفالتین‌ها ساده است اما اندازه‌گیری جرم ملکولی توزیع آنها به سادگی امکان‌پذیر نمی‌باشد که برخی از دلایل آن عبارتند از: تمایل مونومرهای آسفالتین به تجمع و ایجاد لخته‌های آسفالتینی، پایین بودن حلالیت آنها در حلال‌ها، جذب رزین‌ها بر روی سطح ملکول‌های رزین‌ها، وجود پیوندهای شیمیایی بین ملکول‌های آسفالتین و آروماتیک‌ها [۹]. در مدل حلالیت پلیمری، گروه تحقیقاتی هیشبرگ^۳ [۱۰]، مدلی را برای بررسی اثر دما و فشار بر فرایند توده‌شدگی^۴ آسفالتین ارائه کرد. بر اساس اطلاعات تجربی، در این مدل بازگشت‌پذیر بودن فرایند رسوب آسفالتین ممکن در نظر گرفته شده و بر این اساس مدل ترمودینامیکی آن نیز ارائه شده است. در این مدل ترکیبی از مدل‌های تعادلی مایع-بخار و مایع-مایع به جای یک مدل تعادل سه فازی استفاده شده که به‌طور قابل ملاحظه‌ای مدل را ساده کرده است. با استفاده از یک برنامه شبیه‌ساز در دما و فشار معین براساس معادله حالت سوآو^۵ و با فرض اینکه هیچ رسوب آسفالتینی به‌وجود نیاید، ترکیب فاز مایع محاسبه می‌شود [۱۱]. این مدل، فرایند رسوب را برگشت‌پذیر در نظر می‌گیرد که استفاده از ترمودینامیک مولکولی را برای انجام محاسبات فازی مجاز می‌داند. همچنین فرض می‌شود که فاز آسفالتین به‌عنوان یک شبه مایع مدل شود که رسوب آسفالتین بر روی تعادل مایع-بخار اثر نخواهد گذاشت که این فرض استفاده از محاسبات تعادل دو فازی (بخار-مایع همراه با محاسبات مایع-مایع) را به جای محاسبات تعادل چند فازی رضایت‌بخش می‌کند. این مدل

1. Monodisperse
2. Polydisperse
3. Hirschberg et.al
4. Flocculation
5. Soave

پس از ارزیابی فاکتور n_T/n_0 و معادلات موازنه مواد، معادله حالت به شکل زیر تفسیر می شود:

$$z = \frac{2}{1 + [1 + (4RTK \exp(g))/v]^{1/2}} z_{rep} - \frac{a}{RTb\xi} \prod_{att} \quad (6)$$

و مقدار g از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$g = \int_0^\xi \left(\frac{z_{rep} - 1}{\xi} d\xi \right) \quad (7)$$

و بدین وسیله یک عبارت واضح برای تاثیر تجمع روی ضریب تراکم پذیری در دسترس قرار می گیرد.

تاثیر قوانین اختلاط برای اجزای تجمعی بر روی معادله حالت

در صورتی که مخلوطی دارای یک جزء غیر تجمعی B و A_i ($i=1,2,\dots$) جزء تجمعی باشد، مقدار کلی پارامتر q ، در یک معادله حالت به صورت زیر می باشد:

$$q_T = z_B^2 q_{BB} + 2 \sum_i z_B z_{Ai} q_{AiB} + \sum_i \sum_j z_{Ai} z_{Aj} q_{AiAj} \quad (8)$$

که کسر مولی درست از یک جزء حقیقی است. جمعیت گونه های تجمعی مطابق رابطه زیر است:

$$n = n_B + \sum n_{Ai} \quad (9)$$

و کسر مولی درست گونه i ماده تجمعی به صورت زیر است:

$$z_{Ai} = \frac{n_{Ai}}{n} \quad (10)$$

و کسر مولی درست ماده غیر تجمعی:

$$z_B = \frac{n_B}{n} \quad (11)$$

اگر تجمع به حساب نیاید، پارامتر q به صورت متوسط

آن برای اجزاء B و A بیان می شود:

$$q = x_B^2 q_{BB} + 2x_A x_B q_{AB} + x_A^2 q_{AA} \quad (12)$$

که x اشاره به کسر مولی تحلیلی (صریح) دارد. جمعیت گونه های منومری به صورت زیر است:

$$n_0 = n_B + \sum in_{Ai} \quad (13)$$

و کسر مولی تحلیلی ماده تجمعی به صورت زیر بیان می شود:

$$x_A = \frac{n_A}{n_0} = \frac{\sum in_{Ai}}{n_0} \quad (14)$$

و کسر مولی تحلیلی ماده غیر تجمعی به صورت زیر است:

$$x_B = \frac{n_B}{n_0} \quad (15)$$

مشاهدات تجربی مختلف با استفاده از حلال های آلی و نفت خام به صراحت نشان از بازگشت پذیری فرایند توده شدگی دارد که با فرض اساسی این مدل متفاوت است [۱۶ و ۱۷]. فرض می شود مایسل های آسفالتین (اگریگیت ها) به وسیله لایه ای از رزین ها (مدل پوست پیازی) در محلول باقی می ماند [۹]. معروفترین مدل بر هم کنش آسفالتین- رزین که نتیجه این فرض است، مدل کلونیدی است.

کارهای انجام شده بر روی تئوری AEOS

اولین روش برای ترکیب یک مدل خطی پیوسته با یک نوع از معادله حالت و اندروالس به وسیله هیدمن و پراسنتیس در سال ۱۹۷۶ پیشنهاد شد. برای تجمع های شیمیایی پیوسته $A_1 + A_1 = A_1 + A_1$ فرض می شود تمامی ثوابت های تعادلی با یکدیگر برابر باشند ($K_{i,i+1} = k$) یک نمونه از معادله حالتی که به قالب کلی بیان شده است شکل کلی زیر را دارا می باشد:

$$P = \frac{RTz_{rep}(\xi)}{v} - \frac{a}{b^2} \prod_{att}(\xi) \quad (1)$$

که a و b پارامترهای عمومی و اندروالس و Z_{rep} و \prod_{att} توابع کاهش یافته براساس دانسیته کاهش یافته می باشند. یک نمونه از قوانین اختلاط درجه دوم نیز به صورت زیر آورده شده است [۱۸]:

$$a = \sum_{i=1} \sum_{j=1} x_i x_j (a_i a_j)^{1/2} \quad (a_j = j^2 a) \quad (2)$$

$$b = \sum x_i b_i \quad (b_j = j b) \quad (3)$$

برای اجزای تجمعی به کار برده می شود.

اگر مطابق برخی از قانون های اختلاط، دانسیته کاهش یافته ξ و در پی آن توابع Z_{rep} و \prod_{att} مستقل از تجمع فرض شوند، تاثیرات تجمع فقط در عامل n_T/n_0 در معادله حالت وارد می شود که n_T تعداد مول های تجمع یافته و n_0 تعداد کل مول ها در غیاب تجمع می باشد یا به عبارت دیگر تعداد کل مول های مونومری می باشد.

پارامترهای a و b از معادله و اندروالس به صورت زیر

تفسیر می شود:

$$a = \left(\frac{n_0}{n_T} \right)^2 a_0 \quad b = \left(\frac{n_0}{n_T} \right) b_0 \quad (4)$$

بنابراین معادله حالت (۱) به فرم معادله (۵) نوشته می شود:

$$P = \left(\frac{n_T}{n_0} \right) \frac{RTz_{rep}(\xi)}{v} - \frac{a}{b^2} \prod_{att}(\xi) \quad (5)$$

اگر یک نمونه از معادله حالت واندروالس به شکل کلی زیر استفاده شود:

$$\frac{PV}{n_T RT} = 1 + G \left(\frac{n_T b_T}{V} \right) + \frac{a_T}{RT b_T} H \left(\frac{n_T b_T}{V} \right) \quad (22)$$

که v حجم مولی است، نسبت n_T/n_0 ، نظر به ثابت تعادل می تواند برای واکنش زیر محاسبه شود:

$$A_i + A_l = A_{i+1} \quad (23)$$

همچنین نسبت n_T/n_0 به موازنه مواد نیز بستگی دارد. اگر همه ثوابت تعادلها به صورت پی در پی برای معادله (23)، با یکدیگر برابر در نظر گرفته شود، داریم:

$$K_{i,i+1} = K = \left(\frac{z_{A_{i+1}}}{z_{A_i} z_{A_i}} \right) \left(\frac{1}{P} \right) \left(\frac{\phi_{A_{i+1}}}{\phi_{A_i} \phi_{A_i}} \right) \quad (24)$$

نتیجه عبارت بالا به صورت زیر در فاکتور n_T/n_0 بیان می شود:

$$\frac{n_T}{n_0} = \frac{2x_A}{1 + [1 + (4RTKx_A/v)e^g]^{1/2}} + 1 - x_A \quad (25)$$

که مقدار g به شکل عبارت دفع وابسته است:

$$g = \int_0^{v/v} \left[G \left(\frac{b}{v} \right) - 1 \right] \frac{v}{b} d \left(\frac{b}{v} \right) \quad (26)$$

هیدمن و پراسنیتس نشان دادند که عبارت e^g برابر یک می باشد.

اولین بار، لامبرت ضریب دوم ویريال را طبق معادله زیر به دویخس فیزیکی و شیمیایی تقسیم کرد [19]:

$$B = B^{(ph)} + B^{(ch)} \quad (27)$$

اسمیرنوا بر اساس ترمودینامیک آماری ثابت کرده است که ضرائب دوم ویريال قابل تفکیک به دو سهم فیزیکی و شیمیایی هستند [20]. می توان ثابت کرد که سهم شیمیایی ضریب دوم ویريال به ثابت تجمع مربوط می شود:

$$B^{(ch)} = - RTK \quad (28)$$

برای پیدا کردن معادله حالت متناظر با این دیدگاه معادله حالت ویريال منقطع بعد از جمله دوم به صورت زیر نوشته می شود:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} \quad (29)$$

که B ضریب دوم ویريال است. با توجه به تفکیک ضریب B به دو جزء فیزیکی و شیمیایی داریم:

$$Z = 1 + \frac{B^{ch} + B^{ph}}{v} = \left(1 + \frac{B^{ch}}{v} \right) + \quad (30)$$

$$\left(1 + \frac{B^{ph}}{v} \right) - 1 = Z^{ch} + Z^{ph} - 1$$

سهم Z^{ph} معادل حالت گونه های منومری واکنش نداده است.

مهمترین گام، تغییر قواعد ترکیب برای پارامترهای $q_{A_i B}$ و $q_{A_i A_i}$ است. مقادیر تقریبی، هم حجمی b_{A_i} و پارامتر جذب a_{A_i} از $i-1$ مر که توسط معادله نوع واندروالس ارائه می شود را به صورت زیر پیشنهاد کردند [17 و 18]:

$$a_{A_i} = i^2 a_{A_A} \quad (16)$$

$$b_{A_i} = i b_{A_A} \quad (17)$$

ضریب i و i^2 رضایت بخش است، اگرچه با نگاه دقیق به مقادیر a و b ضرائب e, i^e که عددی بین ۱ و ۲ است پیشنهاد می شود (برای b نزدیکتر به ۱ و برای a نزدیکتر به ۲) ولی با این حال، مناسب نیست که پارامترهای دقیق تری را برای a و b فرض کنیم؛ زیرا نمای کسری از نتیجه گیری های تحلیلی بیشتر باز می ماند. در توافق با این معادلات، قواعد ترکیبی برای پارامترهای a و b به صورت زیر است:

$$n_T b_T = n_0 b_0 \quad (18)$$

$$n_T^2 a_T = n_0^2 a_0 \quad (19)$$

در همه موارد وابستگی دمایی ثابت تجمع با این فرض که انتالپی استاندارد (ΔH_{ij}^0) و انتروپی استاندارد (ΔS_{ij}^0) اشتراک، مستقل از دما باشند به شکل زیر می تواند ارائه شود:

$$\ln k_{ij} = \frac{1}{R} \left(\frac{-\Delta H_{ij}^0}{T} + \Delta S_{ij}^0 \right) \quad (20)$$

بدین ترتیب معادله حالت جمعیتی پنج پارامتر مشخص دارد: انتالپی استاندارد (ΔH_{ij}^0) و انتروپی استاندارد (ΔS_{ij}^0) تجمع، دمای بحرانی (T') ، فشار بحرانی (P') و ضریب بی مرکزی (ω') ترکیب منومری فرضی. اگر رابطه k_{ij} ها را با k دیمریزاسیون طبق معادله (20) داشته باشیم، چنانچه معمول است، در عبارت فوق به جای k_{ij} باید k قرار گیرد. رابطه فوق می تواند به صورت کلی تری هم نوشته شود که حاوی تغییر ظرفیت حرارتی ویژه نیز می باشد. البته مقدار آن را برای رسیدن به رابطه فوق، می توان صفر در نظر گرفت. این رابطه می تواند به صورت های مختلفی نوشته شود که البته تفاوت چندانی با هم ندارند.

$$\ln K = \frac{-\Delta H^0 + \Delta C_p^0 T_0}{RT} + \quad (21)$$

$$\frac{1}{R} \left[\Delta S^0(T_0) - \Delta C_p^0 - \Delta C_p^0 \ln T_0 \right] +$$

$$\frac{\Delta C_p^0}{R} \ln T$$

مشابه و K_{ii} مربوط به ثوابت تجمعی اجزاء غیر مشابه می‌باشد. به این ترتیب می‌توان معادله حالت تجمعی (۳۲) را با استفاده از معادله (۳۴) بسط داده و نتیجه را به صورت زیر گزارش کرد:

$$n_T / n_0 = Z^{ch} = \sum_{i=1}^n \frac{C_i x_i}{\left(C_i + \frac{1}{P_0} \frac{R(T)}{v} \sum_{j=1}^n k_{ij} x_j \right)} + \sum_{k=1}^m x_k \quad (35)$$

اجزای تجمعی مورد مطالعه در این تحقیق آسفالتین و رزین می‌باشند و به این ترتیب ضریب تراکم‌پذیری شیمیایی برای اجزای مورد نظر به صورت زیر به دست می‌آید:

$$n_T / n_0 = Z^{ch} = \frac{C_A x_A}{C_A + \frac{1}{P_0} \frac{R(T)}{v} [K_{AA} x_A + K_{AR} x_R]} + \frac{C_R x_R}{C_R + \frac{1}{P_0} \frac{R(T)}{v} [K_{RA} x_A + K_{RR} x_R]} + 1 - x_A - x_R \quad (36)$$

زیرنویس A مربوط به جزء تجمعی آسفالتین و زیرنویس R مربوط به جزء تجمعی رزین می‌باشد. n_A جمعیت مول‌های ماده تجمعی آسفالتین و n_B جمعیت مول‌های تجمعی رزین می‌باشد. K_{AA} ثابت تجمع شیمیایی بین ملکول‌های آسفالتین با یکدیگر، $K_{AB} = K_{BA}$ ثابت تجمع شیمیایی عرضی ملکول‌های رزین و آسفالتین و K_{BB} ثابت تجمع ملکول‌های رزینی با یکدیگر می‌باشد که مقدار آن صفر فرض می‌شود، به این ترتیب هیچ تجمعی بین ملکول‌های رزینی نداریم. به منظور به دست آوردن $\ln \phi^{ch} Z^{ch}$ برای محاسبات تعادل فازی بایستی ضریب تراکم‌پذیری شیمیایی Z^{ch} ، با $P^{ch} V / RT n_0$ جایگزین شوند:

$$P^{ch} = \frac{C_A x_A \left(\frac{R(T)}{v} n_0 \right)}{C_A + \frac{1}{P_0} \frac{R(T)}{v} [K_{AA} x_A + K_{AR} x_R]} + \frac{C_R x_R \left(\frac{R(T)}{v} n_0 \right)}{C_R + \frac{1}{P_0} \frac{R(T)}{v} [K_{RA} x_A + K_{RR} x_R]} + (1 - x_A - x_B) \left(\frac{R(T)}{v} n_0 \right) \quad (37)$$

برای مخلوط، معادله کلی ضریب فوگاسیته به صورت زیر است [۴]:

$$\ln(\phi_i Z) = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\frac{RT}{V} - \frac{\partial P}{\partial n_i} \right) dV \quad (38)$$

با جای‌گذاری رابطه ضریب فوگاسیته برای اجزای تجمعی و غیر تجمعی در رابطه کلی زیر، فوگاسیته مخلوط ماده تجمعی به دست می‌آید [۲۲ و ۴]:

$$\ln(\phi_i Z) = \ln(\phi_i^{ph} Z) + \ln(\phi_i^{ch} Z) \quad (39)$$

ضریب تراکم‌پذیری شیمیایی Z^{ch} معادل است با معکوس عدد تجمع متوسط χ که به صورت زیر بیان می‌شود [۲۱]:

$$\chi = \frac{n_0}{n} = \frac{1}{Z^{ch}} \quad (31)$$

عدد تجمع متوسط χ ، تعداد مول‌های منومری در یک مول تجمعی است. n_0 تعداد مول‌های منومری تعریف شده به عنوان مول‌های ماده تجمعی در حالت بدون تجمع است و n تعداد کل مول‌ها در حالت تجمعی است. بدین ترتیب سهم Z^{ch} تنها از تجمع حاصل می‌شود و فقط به ثابت تجمع وابسته است و نه پارامترهایی که برهم کنش‌های فیزیکی را توضیح می‌دهند.

به دست آوردن معادله حالت تجمعی و بسط به مخلوط‌های تجمعی

تا کنون مدل‌های معادله حالت‌های تجمعی پیشنهاد شده با در نظر گرفتن تنها یک جزء تجمعی به دست آمده‌اند که از آن جمله می‌توان به مدل مکا-کمپتر، مدل کرتسمر-ویب و مدل مونومر-دیمر اشاره کرد.

ضریب تراکم‌پذیری شیمیایی به دست آمده در این کار برای یک جزء تجمعی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$Z^{ch} = \frac{n_T}{n_0} = \frac{c}{c + \frac{k}{P_0} \frac{RT}{V}} \quad (32)$$

k ثابت تجمع شیمیایی برای یک جزء تجمعی است و c پارامتری است که به ماهیت ماده تجمعی و دما بستگی دارد. آندرکو گزارش کرد که عبارت n_T / n_0 همیشه یک تابع جبری بر حسب $(RTKx_A / v)$ است که برای هر مدل تجمعی تنها دارای یک ثابت تجمع شیمیایی است [۱۸]:

$$n_T / n_0 = x_A F(RTKx_A / v) + 1 - x_A \quad (33)$$

مدل آندرکو زمانی کاربرد دارد که تنها دارای یک جزء تجمعی باشیم و تنها اجزای مشابه با یکدیگر تجمع کنند، در صورتی که دارای چند جزء تجمعی باشیم علاوه بر ثابت‌های تجمع اجزاء مشابه، ثوابت تجمع اجزاء غیر مشابه نیز باید در معادله (۳۳) لحاظ شوند و معادله به فرم کلی زیر تبدیل می‌شود:

$$\frac{n_T}{n_0} = \sum_{i=1}^n x_{Ai} \left[f \left(\frac{RT}{v} \sum_{j=1}^n k_{ij} x_j \right) \right] + \sum_{k=1}^m x_{Bk} \quad (34)$$

در معادله (۳۴)، K_{ii} مربوط به ثوابت تجمعی اجزاء

$$\ln(\Phi_{AZ}^{ch}) = \ln \frac{C_A \cdot v + (K_{AA} x_A + K_{AR} x_R) RT}{v} + \quad (40)$$

معادله به دست آمده برای به دست آوردن ضریب فوگاسیته جزء آسفالتین می باشد که در فاز رسوب و فاز مایع وجود دارد و برای به دست آوردن ثابت تعادل دو فاز به کار می رود. با به کارگیری مجدد معادلات فوق برای جزء رزین و ضریب فوگاسیته رزین به معادله زیر می رسم:

$$\ln(\Phi_R^{ch} Z^{ch}) = \ln \frac{C_R \cdot v + (K_{RR} x_R + K_{RA} x_A) RT}{v} + \quad (41)$$

$$\frac{K_{AA} RT x_A}{C_A \cdot v + (K_{AA} x_A + K_{AR} x_R) RT} + \frac{K_{RA} RT x_B}{C_R \cdot v + (K_{RA} x_A + K_{RR} x_R) RT} - \ln(C_A)$$

$$\frac{K_{RR} RT x_R}{C_R \cdot v + (K_{RR} x_R + K_{RA} x_A) RT} + \frac{K_{AR} RT x_A}{C_A \cdot v + (K_{AR} x_R + K_{AA} x_A) RT} - \ln(C_B)$$

در مدل سازی اجزای تجمعی از معادله حالت پنگ رابینسون به عنوان قسمت فیزیکی مساله استفاده شده است. فوگاسیته معادله حالت مورد نظر به صورت زیر بیان می شود و با قسمت شیمیایی مساله در رابطه (۳۹) جمع می شود:

$$\ln \phi^{ph}(i) = b(i) \left(\frac{Z_{PR}^{ph} - 1}{b_m} \right) - \ln(Z_{Pr}^{ph} - B) - \quad (42)$$

$$\frac{A}{2.82843(B)} \left[\frac{2\Psi(i)}{\Psi} - \frac{b(i)}{b_m} \right] \ln \left[\frac{Z + 2.414(B)}{Z - 0.414(B)} \right]$$

با قرار دادن معادله (۴۰ یا ۴۱) و (۴۲) در معادله (۳۹)،

ضریب فوگاسیته کلی برای مخلوط اجزای تجمعی و غیر تجمعی به صورت زیر به دست می آید:

$$\ln(\Phi_{total}(A) Z_{total}) = \ln \frac{C_A \cdot v + (K_{AA} x_A + K_{AR} x_R) R(T)}{v} + \quad (44)$$

$$\frac{K_{AA} R(T) x_A}{C_A \cdot v + (K_{AA} x_A + K_{AR} x_R) R(T)} + \frac{K_{RA} R(T) x_B}{C_R \cdot v + (K_{RA} x_A + K_{RR} x_R) R(T)}$$

$$- \ln(C_A) + b(A) \left(\frac{Z-1}{b_m} \right) - \ln(Z-B) + \ln(Z^{ph}) -$$

$$\frac{A}{2.82843(B)} \left[\frac{2\Psi(A)}{\Psi} - \frac{b(A)}{b_m} \right] \ln \left[\frac{Z + 2.414(B)}{Z - 0.414(B)} \right]$$

محاسبات تعادلی بخار - مایع و مایع - مایع

$$K_{value}(i) = \frac{x^{l_2}(i)}{x^{l_1}(i)} \quad ()$$

$$x^{l_1}(i) = \frac{Z(i)}{l_1 + (1-l_1) K_{value}(i)} \quad ()$$

$$p_c \quad T_c$$

$$C_i \quad \omega$$

$$x^{l_2}(i) = \frac{Z(i).K_{value}(i)}{l_1 + (1-l_1).K_{value}(i)} \quad ()$$

$$f(l_2) = \sum_{j=1}^N \frac{Z(i).(K_{value}(i)-1)}{1+(K_{value}(i)-1)l_2} = 0 \quad ()$$

$$l_2 \quad () \quad ()$$

$$\%wt_{Asphaltene} = (n^{l_2}.x_A^{l_2}).(MW_A)/(MW_{Oil}) \quad ()$$

$$[C_A C_R]Z^5 + [(C_A W_R + C_R W_A)P - (C_A C_R)]Z^4 + [(W_A W_R)P^2 - B^2(C_A C_R) - (C_A W_R + C_R W_A)P - B(C_A C_R) + A(C_A C_R) + (W_R C_A x_R)P + (W_A C_R x_A)P]Z^3 - [B^2(C_A W_R + C_R W_A)P + (W_A W_R)P^2 + B(C_A W_R + C_R W_A)P - \alpha A(C_A W_R + C_R W_A)P + \alpha AB(C_A C_R) - (W_A W_R)(x_A + x_R)P^2]Z^2 - [B^2(W_A W_R)P^2 + B(W_A W_R)P^2 + \alpha AB(C_A W_R + C_R W_A)P - \alpha A(W_A W_R)P^2 + B^2(W_R C_A x_R)P + B^2(W_A C_R x_A)P]Z - [\alpha AB(W_A W_R)P^2 + B^2(W_A W_R)(x_A + x_R)P^2] = 0$$

$$\%wt_{Resin} = (n^{l_2}.x_R^{l_2}).(MW_{Resin})/(MW_{Oil}) \quad ()$$

$$-[\alpha AB(W_A W_R)P^2 + B^2(W_A W_R)(x_A + x_R)P^2] = 0 \quad ()$$

$$\%wt_{total} = \%wt_{Resin} + \%wt_{Asphaltene} \quad ()$$

SRK

psia
SEC

F

$$\sum_{i=1}^N \left[1 - \frac{f_i^{l_2}}{f_i^{l_1}} \right]^2 < 10^{-12} \quad ()$$

$$K_{value}(i) = \frac{x^{l_2}(i)}{x^{l_1}(i)} = \frac{\Phi^{l_1}(i)}{\Phi^{l_2}(i)} \quad ()$$

()

()

PS-1

[]

*	/	Asphaltene	
*	/	Resin	
/	/	N ₂	
	/	CO ₂	
/	/	C ₁	
/	/	C ₂	
/	/	C ₃	
/	/	i-C ₄	
/	/	n-C ₄	
/	/	i-C ₅	
/	/	n-C ₅	
/	/	C ₆	
	/	PS-1	
	/	PS-2	
/	/	PS-3	

	(psia)	(R°)		
*	*	/		
*	*	/		
/	/	/	N ₂	
/	/	/	CO ₂	
/	/	/	C ₁	

-

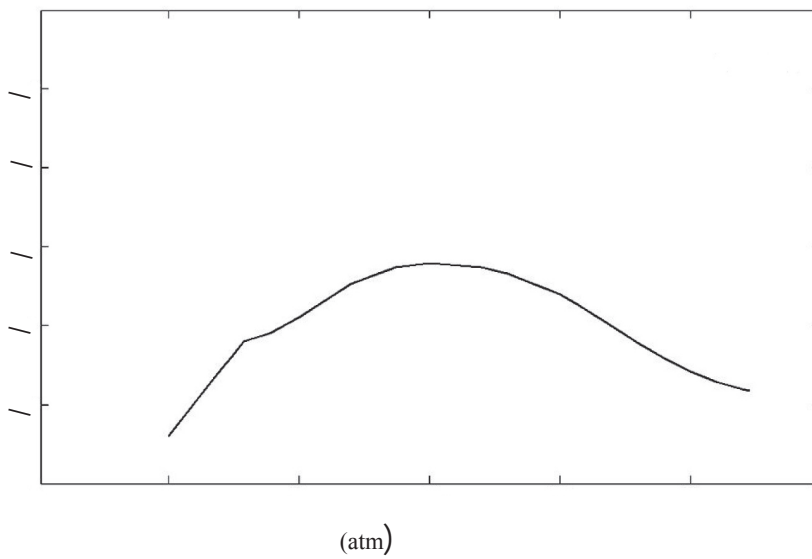
/	/	/	C ₂	
/	/	/	C ₃	
/	/		i-C ₄	
/	/	/	n-C ₄	
/	/	/	i-C ₅	
/	/	/	n-C ₅	
/	/	/	C ₆	
/	/	/	PS-1	
/	/	/	PS-2	۱۴
/	/	/	PS-3	۱۵

psia

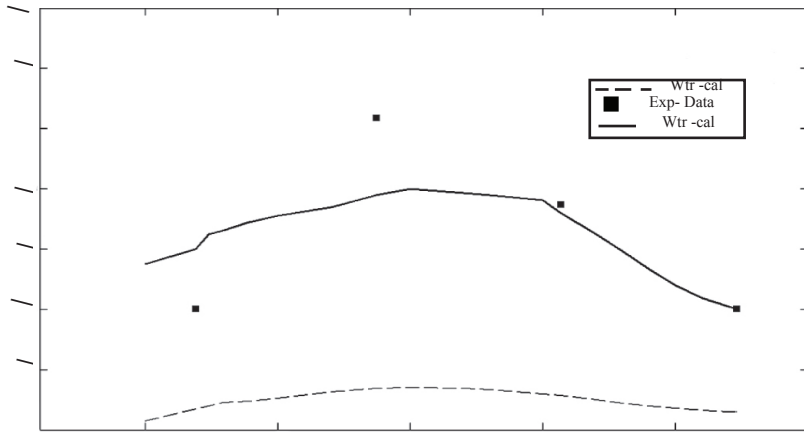
°F

-

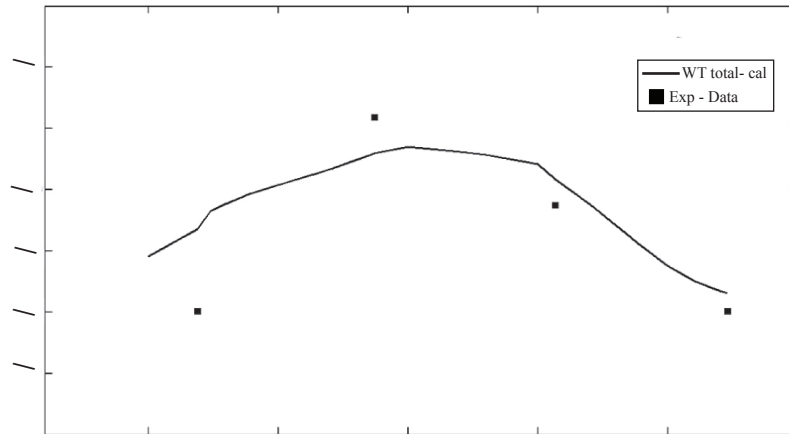
(psia)		
/	/	/
/	/	/
/	/	/
/	/	/



-



(atm)



(atm)

	(psia)	/
		/
	(mol/g)	
	(psia)	/
		/
	(mol/g)	

C_A	/ * -
C_A	/ * -
K_{AA}	/ * -
$K_{AR} = K_{RA}$	/ * -
Delta	/

(AEOS)

 K_{ij} K_{ij} θ K_{ij} K_{ij}

- [1] Maham Y., Chodakowski M.G., Zhang D. & Shaw J.M., "Asphaltene phase behavior: prediction at a cross-roads", Fluid Phase Equilibria, pp. 228-229, 21-26, 2005.
- [2] Wu J., Prausnitz J.M. & Firoozabadi A., "Molecular-thermodynamic framework for asphaltene-oil equilibria", AIChE Journal, Vol. 44, No. 5, pp. 1188-1199, 1998.
- [3] Gafonova O.V. & Yarranton H.W., "The stabilization of water-in-hydrocarbon emulsions by asphaltenes and resins", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 241, pp. 469-478, 2001.
- [4] Firoozabadi A., *Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs*, McGraw-Hill, USA, 1999.
- [5] Vafaie Sefti M., Mousavi Dehghani & Mohammad zadeh M., "A simple model for asphaltene deposition in petroleum mixtures", Fluid Phase Equilibria, Vol. 206, pp. 1-11, 2003.
- [6] Anderko A., "A simple equation of state incorporating association", fluid phase equilibria, Vol. 45, pp. 39-67, 1989.

- [7] Monteagudo J.E.P., Lage P.L.C., Rajagopal K., "Towards a polydisperse molecular thermodynamic model for asphaltene precipitation in live-oil", Fluid Phase Equilibria, pp. 177-188, 443-471, 2001.
- [8] Edalat M. & Mofidi A.M., "A simplified thermodynamic modeling procedure for predicting asphaltene precipitation", Fuel, Vol. 85, pp. 2616-2621, 2006.
- [9] Pazuki G.R. & Nikookar M., "A modified Flory-Huggins model for prediction of asphaltenes precipitation in crude oil", Fuel, Vol. 85, pp. 1083-1086, 2006.
- [10] Hischberg A., Degong L.N.J., Schipper B.A. & Meijer J.G., "Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation", SPE Journal, pp. 283-293, 1984.
- [11] Monteagudo J.E.P., Lage P.L.C., Rajagopal K., "Towards a polydisperse molecular thermodynamic model for asphaltene precipitation in live-oil", Fluid Phase Equilibria, pp. 187-188, 443-471, 2001.
- [12] Nghiem L.X., Hassam M.S. & Nutakki R., "Efficient modeling of asphaltene precipitation", in SPE Annual Technical Conference and Exhibition, SPE 26642, 3-6 October, Houston, TX. 1993.
- [13] Wu J., Prausnitz J.M. & Firoozabadi A., "Molecular-thermodynamic framework for asphaltene-oil equilibria", AIChE J., Vol. 44, pp. 1188-1199, 1998.
- [14] Andersen S.I. & Speight J.G., "Observations on the critical micelle concentration of asphaltenes", Fuel., Vol. 72, pp. 1343-1344, 1993.
- [15] Leontaritis K.J. & Mansoori G.A., "Asphaltene flocculation during oil production and processing: A thermodynamic colloidal model", society of petroleum engineering, 16258, pp. 149-158, 1987.
- [16] Nghiem L.X., Hassam M.S. & Nutakki R., Computer Modeling Group, and A.E.D. George, CANMET/ERL, "Efficient modeling of asphaltene precipitation", SPE, 26642, 1993.
- [17] P. Tejada, Pemex-E&P, C. Lira-Galeana, IMP-E&P, and F. Rodriguez, Pemex-E&P-UNAM, "Analysis of a thermodynamic micellization model for asphaltene precipitation", SPE, 38968, 1997.
- [18] Malanowski S. & Anderko A., *Modeling phase equilibria thermodynamic background and practical tools*, John Willy & Sons, Inc, 1999.
- [19] Lambert J.D., "Association in polar vapours and binary vapour mixtures", Faraday Discuss, Vol. 15, pp. 226-233, 1953.
- [20] Smirnova N.A. & Victorov A.I., "Thermodynamic properties of pure fluids and solutions from the hole group-contribution model", Fluid Phase Equilibria, Vol. 34, pp. 235-263, 1987.
- [21] Shinta A. & Firoozabadi A., "Equation of state representation of aqueous mixtures using an association model", Can. J. Chem. Eng., Vol. 73, pp. 367-379, 1995.
- [22] Vafaie Sefti M. & Mousavi Dehghani, "Application of association theory to the prediction of asphaltene deposition: Deposition due to natural depletion and miscible gas injection processes in petroleum reservoirs", fluid phase equilibria, Vol. 247, pp. 182-189, 2006.
- [23] Saeedi Dehaghani A.H., Vafaie Sefti M., Emami Meibodi M. & Fallahnezhad M., "Modeling of co-precipitation of resin and asphaltene in crude oil by association equation of state", Petroleum Science and Technology, Accepted January 2010.
- [24] Burke N.E., Hobbs R.E. & Kashou S.F., "Measurement and modeling of asphaltene precipitation", JPT Trans. AIME, Vol. 289, pp. 1440-1446, 1990.