

# مدلسازی رسوب رزین همراه با آسفالتین در تزریق گاز CO<sub>2</sub>، با استفاده از معادله حالت جمعی

امیرحسین سعیدی دهقانی، محسن وفایی سفتی\*<sup>+</sup>

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

سید علی موسوی دهقانی

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت

مجید امامی میبدی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

**چکیده:** میزان رزین موجود در نفت خام پارامتری موثر در رسوب آسفالتین‌ها در نفت خام می‌باشد و با افزایش میزان رزین موجود در نفت خام، میزان رسوب آسفالتین کاهش می‌یابد. عامل‌های تشکیل رسوب در مخازن، تغییرهای فشار، دما و ترکیب نفت می‌باشند. این عامل‌ها سبب به هم خوردن تعادل شیمیایی موجود در مخزن می‌شوند که نتیجه آن به صورت تشکیل رسوب رزین و آسفالتین می‌باشد. از آنجایی که تا به حال میزان رزین به عنوان پارامتر تاثیرگذار در مدلسازی به کار گرفته نشده، به منظور توسعه مدل معادله حالت جمعی، برای اولین بار، اجزای جمعی در نفت خام دو جزء آسفالتین و رزین در نظر گرفته می‌شوند. در این پژوهش با استفاده از رابطه‌های موجود از حالت پایه، یک معادله حالت برای قسمت ضریب تراکم پذیری شیمیایی به دست آمده است و در نهایت با جمع این معادله و یکی از معادله‌های مشهور همچون پنگ رابینسون یک نوع معادله حالت جدید به دست آمده که معادله حالت جمعی نام دارد و برای این گونه مطالعات به کار می‌رود. در تئوری سیال جمعی فرض می‌شود که ضریب تراکم پذیری از دو بخش ضریب تراکم پذیری فیزیکی و ضریب تراکم پذیری شیمیایی تشکیل شده است. برای بخش فیزیکی از معادله حالت پنگ رابینسون استفاده شده و به بخش شیمیایی به دست آمده در این کار اضافه شده است. با استفاده از فرض بی‌اثر بودن اجزای آسفالتین و رزین بر فاز بخار، همچنین مایع بودن رسوب آسفالتین و رزین که فرض‌های قابل قبولی هستند، ابتدا محاسبات تعادلی بخار - مایع و سپس محاسبه‌های تعادلی مایع - مایع انجام شد. با محاسبه مقدار رسوب آسفالتین به دست آمده از مدل‌سازی و مقایسه با نتیجه‌های تجربی می‌توان مقدار رسوب رزین همراه آسفالتین را نیز محاسبه کرد. که یکی از نقاط قوت معادله به دست آمده می‌باشد. محاسبه میزان رزین تاکنون در مقاله‌ای ذکر نشده است.

**واژه‌های کلیدی:** آسفالتین، رزین، معادله حالت جمعی، ضریب تراکم‌پذیری شیمیایی، رسوب.

**KEY WORDS:** Asphaltene, Resin, Association equation of state, Chemical compressibility factor, Precipitation.

+E-mail: vafaiesm@modares.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

## مقدمه

رسوب آسفالتین در مخازن نفتی، یکی از مشکلات بسیار مهم در تولید از مخازن می‌باشد. کاهش نفوذپذیری، مسدود شدن محیط متخلخل سنگ مخزن، ایجاد رسوب در دهانه چاه و پایین آمدن بازده فرآورده‌های نفتی، از جمله مشکلات مهمی هستند که در فرآورش از نفت‌های آسفالتینی وجود دارد.

آسفالتین‌ها و رزین‌ها به‌طور کلی ترکیب‌های سنگینی هستند که در نفت یافت می‌شوند. آسفالتین‌ها و رزین‌ها دارای ساختار ملکولی پیچیده‌ای هستند و ساختار ملکولی و وزن ملکولی آنها برای نفت مخازن نفتی گوناگون، متفاوت می‌باشد. از آسفالتین‌ها می‌توان به عنوان مجموعه مولکول‌های غیر هیدروکربنی قابل حل در بنزن و غیرقابل حل در حلال‌های با جرم مولکولی کم و نیز نرمال آلکان‌ها یاد کرد. رزین‌ها در دمای محیط در پروپان مایع غیر قابل حل بوده و در نرمال پنتان قابل حل هستند. بر اساس مطالعه‌های آزمایشگاهی بسیار گمان می‌رود این ترکیب‌ها به صورت پاره‌ای حل شده و پاره‌ای در حالت کلئیدی در نفت وجود دارند [۶-۱]. در ایران مخازن بسیاری دچار مشکل رسوب ترکیب‌های سنگین شامل آسفالتین می‌باشند. رسوب آسفالتین در مخازن نفتی باعث کاهش نفوذپذیری و تغییر ترشوندگی سنگ مخزن و سرانجام کاهش تولید نفت از مخزن می‌شود. با وجود این مشکلات، نبود اطلاعات دقیق از ساختار و مکانیسم تشکیل و حتی جرم مولکولی دقیق آسفالتین که خود نیز به دلیل نبود آگاهی از نیروهای بین مولکولی می‌باشد، شناخت این پدیده را دشوارتر و در عین حال حیاتی‌تر کرده است. از این رو بررسی رفتار فازی رسوب آسفالتین و مشخص نمودن این امر که آسفالتین تحت چه شرایطی و در هر شرایطی چه مقدار رسوب می‌کند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بنابراین اهمیت مدل‌سازی پدیده رسوب آسفالتین در صنعت استخراج و فرآوری نفت مشخص می‌باشد. این ترکیب‌ها را می‌توان به صورت تجمعی از ترکیب‌های سنگین در نظر گرفت در نتیجه مدل‌های ترمودینامیکی که برای مطالعه تجمع ملکولی به کار می‌رود، می‌تواند برای مدل‌سازی رسوب آسفالتین نیز به کار رود. ساخت مدل پیش بینی رسوب از آن جهت بسیار با اهمیت است که می‌توان براساس نتیجه‌های آن سیستم‌های تزریقی و تولیدی را به گونه‌ای طراحی نمود که رسوب آسفالتین تشکیل نشده و یا مقدار آن به کمترین حد کاهش یابد. درحالی که به اثرات دما، حلال، آروماتیک بودن و قطبی بودن توجه زیادی شده، حل شدن آسفالتین توسط رزین به‌طور کامل بررسی نشده است. رزین‌ها کمتر از آسفالتین‌ها

آروماتیک هستند. به خاطر کاهش آروماتیک بودن، انحلال‌پذیری آنها در حلال‌های آلیفاتیک قوی‌تر، به‌طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از آسفالتین‌ها است. بخش‌های آروماتیک رزین‌ها شاید بخش دنباله حلقوی آسفالتین‌ها را حل می‌کند و تشکیل یک اگریگیت آسفالتین - رزین حل شده و پایدار می‌دهد [۵]. قابلیت رزین برای حل کردن پیوندهای بین مولکولی آسفالتین به کاهش اندازه اگریگیت منجر می‌شود. در حلال‌های کمتر آروماتیک، آسفالتین‌ها به خاطر ناسازگاری حلال - حل شونده تشکیل اگریگیت‌های بزرگتری می‌دهند. نفت‌های خام با نسبت آسفالتین به رزین بالاتر تمایل بیشتری به رسوب ترکیب‌های آلی نشان می‌دهند. عامل‌های دیگر شامل طبیعت هیدروکربن‌های موجود در نفت، پلی دیسپرسیته و پلاریته آسفالتین و رزین، وجود ترکیب‌هایی مانند پارافین و واکس، مواد آلی فلزدار و طبیعت مجرا هم در رسوب نقش ایفا می‌کنند. نکته جالب این است که هنگامی که مقدار رزین نفت خام کمتر از غلظت بحرانی است، افزایش مقدار رزین نمونه به کاهش رسوب آسفالتین در نفت منجر می‌شود تا ناحیه‌ای که آسفالتین رسوب نمی‌کند. بعد از این ناحیه، رزین خودش رسوب می‌کند و رسوب افزایش می‌یابد [۷، ۴].

رسوب‌های نفتی در اثر شرایطی مانند تغییر در ترکیب مواد نفتی (تزریق امتزاج پذیر گاز)، دوفازی شدن نفت زیر فشار نقطه حباب، کاهش فشار به نزدیکی نقطه حباب و کاهش دما به وجود می‌آیند. از جمله عامل‌های مؤثر بر رسوب آسفالتین و رزین می‌توان فشار، دما، ترکیب نفت خام، میزان گاز تزریقی و نوع گاز تزریقی به منظور ازدیاد برداشت، میزان گاز همراه نسبت به نفت، شکل و ساختمان سازند و میزان تخلخل سازند نفتی را نام برد.

آندرکو در سال ۱۹۹۱ میلادی نشان داده است که در سیستم‌های دارای یک جزء تجمعی معادله حالت می‌تواند شامل دو جزء جدا شود، بخش شیمیایی و بخش فیزیکی. 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 [۸]. اگرچه محاسبه‌های تحلیلی خیلی پیچیده‌اند امکان دارد به یک معادله حالت با شکل بسته با ساختار تجمعی دست یافت. یک سیال تجمعی فرض می‌شود که مخلوطی از منومرها، دیمرها و... است.

همچنین در سال ۱۹۴۰ میلادی مکا و کمپتر مدلی ارائه دادند که در این مدل ثابت تجمع مستقل از طول زنجیر در نظر گرفته شده است و گونه‌ها در شکل‌های منومری تا تجمعی از بی‌نهایت منومر در مخلوط تشکیل شده‌اند [۹]. این مدل که با فرض

پارامترهای  $a$  و  $b$  از معادله وندروالس به صورت زیر تفسیر می‌شود:

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

بنابراین معادله حالت (۱) به شکل زیر در می‌آید:

$$P = \left(\frac{n_T}{n_0}\right)^2 \frac{RTz_{rep}(\xi)}{v} \frac{a}{b^2} \Pi_{att}(\xi) \quad (3)$$

پس از ارزیابی ضریب  $n_T/n_0$  و معادله‌های موازنه مواد، معادله حالت به شکل زیر تفسیر می‌شود [۹]:

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

و در نتیجه یک عبارت واضح برای تأثیر تجمع روی ضریب تراکم‌پذیری در دسترس قرار می‌گیرد.

#### تأثیر 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 یک پارامتر،  $q$ ، در یک معادله حالت به صورت زیر می‌باشد [۱۱، ۱۴]:

$$q_T = z_B^2 q_{BB} + 2 \sum_i z_B z_{A_i} q_{A_i B} + \sum_i \sum_j z_{A_i} z_{A_j} q_{A_i A_j} \quad (5)$$

که  $z$  کسر مولی درست از یک جزء حقیقی است. جمعیت گونه‌های تجمعی به صورت زیر است:

$$n = n_B + \sum n_{A_i} \quad (6)$$

اگر تجمع به حساب نیاید، پارامتر  $q$  به صورت متوسط آن برای اجزای  $A$ ،  $B$ ، بیان می‌شود:

$$q_0 = x_B^2 q_{BB} + 2x_A x_B + x_A^2 q_{AA} \quad (7)$$

مهم‌ترین گام تغییر قواعد ترکیب برای پارامترهای  $q_{A_i B}$  و  $q_{A_i A_j}$  است. هیلمن و پراوسنیتس در ۱۹۷۶ میلادی مقدارهای تقریبی، هم حجمی  $b_{A_i}$  و پارامتر جذب  $a_{A_i}$  از  $i$ -مر که توسط معادله نوع وندروالس آرایه می‌شود به صورت زیر پیشنهاد کردند [۱۱]:

$$a_{A_i} = i^2 a_{AA} \quad b_{A_i} = i b_{AA} \quad (8)$$

ونزل و کراپ در ۱۹۹۰ میلادی دریافتند که ضریب  $i$  و  $i^2$  رضایت بخش است [۱۵]، اگرچه با نگاه دقیق به مقدارهای  $a$  و  $b$  ضریب‌های  $i^2$ ،  $e$  عددی بین ۲ و ۱ می‌باشد ولی پیشنهاد می‌شود

یک تعادل بی‌نهایت خطی به دست آمده است برای ترکیب‌های گوناگون مانند الکل‌ها، فنول‌ها، کتون‌ها، آمین‌ها، بازهای پیریدین و ... مفید است.

در مدل دیگری که مدل کرتسمر - ویب نام دارد، ثابت تجمع به صورت  $i/(i-1)$  با طول زنجیر در ارتباط است به این ترتیب ثابت تجمع مرحله‌های بعدی تجمع از ثابت تجمع مرحله‌های قبلی کوچکتر می‌باشد. به گونه‌ای که یک نیروی متوقف کننده در تجمع‌های بالا می‌باشد [۱۰].

مدل تجمعی دیگری که به طور وسیع استفاده می‌شود مدل منومر - دیمر (MD) است. این مدل به طور گسترده در تفسیر ویژگی‌های اسپکتروسکوپی و ترمودینامیکی که دیم‌های حلقوی پایدار مخصوص تشکیل می‌دهند استفاده می‌شود. برای حالتی که فقط منومر و دیمر در مخلوط وجود دارد می‌توان از این مدل استفاده نمود [۱۰].

همچنین آندرکو یک شکل دیگر از مدل تعادل بی‌نهایت برای آب توسعه داد، که در آن به جای تجمع‌های خطی، شکل‌های سه بعدی آب در نظر گرفته شده است [۱۱]. شینتا و فیروزآبادی نیز مدلی تجمعی برای آب آرایه کرده‌اند [۱۳، ۱۲].

#### بخش نظری

##### کارهای انجام شده بر روی تئوری AEOS

اولین روش برای ترکیب یک مدل خطی پیوسته با یک نوع از معادله حالت واندروالس به وسیله هیلمن و پراوسنیتس در سال ۱۹۷۶ میلادی پیشنهاد شد [۱۱]. برای تجمع‌های شیمیایی پیوسته  $A_i + A_1 = A_{i+1}$  فرض می‌شود تمامی ثابت‌های 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 می‌باشد [۱۱]:

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

که  $a$  و  $b$  پارامترهای عمومی واندروالس می‌باشد و  $z_{rep}$  و  $\Pi_{att}$  تابع‌های کاهش یافته بر اساس دانسیته کاهش یافته  $\xi$  می‌باشد [۱۱].

اگر برخی قانون‌های اختلاط فرض شوند، دانسیته کاهش یافته  $\xi$  و در پی آن توابع  $z_{rep}$  و  $\Pi_{att}$  مستقل از تجمع باشند. تأثیر تجمع فقط در عامل  $n_T/n_0$  در معادله حالت وارد می‌شود که  $n_T$  تعداد مول‌های تجمع یافته و  $n_0$  تعداد کل مول‌ها در غیاب تجمع می‌باشد یا به عبارت دیگر تعداد کل مول‌های مونومری می‌باشد.

نتیجه این عبارت به صورت زیر در ضریب  $n_T/n_0$  بیان می‌شود:

$$\frac{n_T}{n_0} = \frac{\gamma^{x_A}}{1 + \left[ 1 + (4RTKx_A/v) e^g \right]^{1/2}} + 1 - x_A \quad (15)$$

هیلمن و پراسنتیس نشان دادند که عبارت  $e^g$  برابر یک می‌باشد [۱۱]. اولین بار لامبرت ضریب دوم ویرال را طبق معادله زیر به دویخش فیزیکی و شیمیایی تقسیم کرد [۱۸]:

$$B = B^{(ph)} + B^{(ch)} \quad (16)$$

اسمیرنوا بر اساس ترمودینامیک آماری ثابت کرده است که ضریب‌های دوم ویرال قابل تفکیک به دو سهم فیزیکی و شیمیایی هستند [۱۸]. می‌توان ثابت کرد که سهم شیمیایی ضریب دوم ویرال به ثابت تجمع مربوط می‌شود:

$$B^{(ch)} = -RTk \quad (17)$$

برای پیدا کردن معادله حالت متناظر با این دیدگاه، معادله حالت ویرال منقطع بعد از جمله دوم، به صورت زیر نوشته می‌شود [۱۶]:

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} \quad (18)$$

که  $B$  ضریب دوم ویرال است. با توجه به تفکیک ضریب  $B$  به دو جزء فیزیکی و شیمیایی به دست می‌آید:

$$Z = 1 + \frac{B^{ch} + B^{ph}}{v} = \left( 1 + \frac{B^{ch}}{v} \right) + \left( 1 + \frac{B^{ph}}{v} \right) - 1 = \quad (19)$$

$$Z^{ch} + Z^{ph} - 1$$

سهم  $Z^{ph}$  معادل معادله حالت گونه‌های منومری واکنش نداده است. ضریب تراکم پذیری شیمیایی  $Z^{ch}$  معادل است با معکوس عدد تجمع متوسط،  $\chi$ ، که به صورت زیر بیان می‌شود [۱۹]:

$$\chi = \frac{n_0}{n} = \frac{1}{Z^{ch}} \quad (20)$$

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

برای  $b$  نزدیکتر به ۱ و برای  $a$  نزدیکتر به ۲ در نظر گرفته شود. با این حال، نیازی نیست که پارامترهای دیگری را برای  $a$  و  $b$  فرض شود؛ زیرا نمای کسری از نتیجه‌گیری‌های تحلیلی بیشتر باز می‌ماند.

معادله‌های ترکیبی برای پارامترهای  $a$  و  $b$  به صورت زیر است:

$$n_T b_T = n_0 b_0 \quad (9)$$

$$n_T^2 a_T = n_0^2 a_0 \quad (10)$$

در همه موارد وابستگی دمایی ثابت تجمع می‌تواند با این فرض که انتالپی استاندارد ( $\Delta H_{ij}^\circ$ ) و انتروپی استاندارد ( $\Delta S_{ij}^\circ$ )، مستقل از دما باشند، بیان شود [۱۱]:

$$\ln k_{ij} = \frac{1}{R} \left( \frac{-\Delta H_{ij}^\circ}{T} + \Delta S_{ij}^\circ \right) \quad (11)$$

بدین ترتیب معادله حالت جمعی پنج پارامتر مشخصه دارد: انتالپی استاندارد ( $\Delta H_{ij}^\circ$ ) و انتروپی استاندارد ( $\Delta S_{ij}^\circ$ ) تجمع، دمای بحرانی ( $T_c'$ )، فشار بحرانی ( $P_c'$ ) و ضریب بی مرکزی ( $\omega'$ ) ترکیب منومری فرضی. اگر رابطه  $k_{ij}$  با  $k$  دیمریزاسیون طبق معادله (۱۱) باشد - چنانچه اغلب معمول است - در عبارت فوق به جای  $k_{ij}$ ، باید  $k$  قرار گیرد. رابطه فوق به صورت کلی‌تری می‌تواند نوشته شود که حاوی تغییر ظرفیت حرارتی ویژه هم می‌شود. البته مقدار آن را برای رسیدن به رابطه فوق می‌توان صفر در نظر گرفت. این رابطه می‌تواند به صورت‌های مختلفی نوشته شود که البته تفاوت چندانی با هم ندارند [۱۶، ۱۵، ۱۱].

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

$$\frac{PV}{n_T RT} = 1 + G \left( \frac{n_T b_T}{V} \right) + \frac{a_T}{RT b_T} H \left( \frac{n_T b_T}{V} \right) \quad (12)$$

که  $v$  حجم مولی می‌باشد. نسبت  $n_T/n_0$  با توجه به ثابت تعادل واکنش زیر می‌تواند محاسبه شود [۱۷، ۱۶]:

$$A_i + A_1 = A_{i+1} \quad (13)$$

همچنین نسبت  $n_T/n_0$  به موازنه مواد نیز بستگی دارد. اگر همه ثابت‌های تعادل‌ها به صورت پی در پی برای معادله (۱۳)، با یکدیگر برابر در نظر گرفته شود، داریم [۱۶]:

$$K_{i,i+1} = K = \left( \frac{z_{A_{i+1}}}{z_{A_i} z_{A_1}} \right) \left( \frac{1}{P} \right) \left( \frac{\phi_{A_{i+1}}}{\phi_{A_i} \phi_{A_1}} \right) \quad (14)$$

$$\frac{n_T}{n_0} = Z^{ch} = \sum_{i=1}^n \frac{c_i X_i}{\left( c_i + \frac{1}{P^0} \frac{R(T)}{v} \sum_{j=1}^n k_{ij} X_j \right)} + \sum_{k=1}^m X_k \quad (23)$$

هر معادله حالت تجمعی باید در سه شرط زیر صدق کند تا از صحت آن اطمینان حاصل شود [۱۸]:  
(الف) سهم شیمیایی ضریب دوم ویرال باید به حد زیر همگرا شود:

$$B^{ch} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\partial Z^{ch}}{\partial \rho} \sum X_{A(i)} X_{A(i)} (-RTK_{ij}) \quad (24)$$

(ب) شکل جبری معادله باید منجر به مقدار دهی تحلیلی فوگاسیته شود. این شرط برای محاسبات راحت اعمال می شود.  
(ج) ویژگی های اجزای تجمعی باید در یک محدوده فیزیکی معقول باشند.

معادله به دست آمده این سه شرط را ارضا می نماید. در این پژوهش تعداد اجزای تجمعی برابر ۲ در نظر گرفته و معادلات تجمعی را به دست می آید. اجزای تجمعی مورد مطالعه در این پژوهش آسفالتین و رزین می باشند، و به این ترتیب ضریب تراکم پذیری شیمیایی برای اجزای مورد نظر به صورت زیر به دست می آید:

$$n_T/n_0 = Z^{ch} = \quad (25)$$

$$\frac{C_A X_A}{C_A + \frac{1}{P^0} \frac{R(T)}{v} [K_{AA} X_A + K_{AR} X_R]} + \frac{C_R X_R}{C_R + \frac{1}{P^0} \frac{R(T)}{v} [K_{RA} X_A + K_{RR} X_R]} + 1 - X_A - X_R$$

زیر نویس A مربوط به جزء تجمعی آسفالتین و زیر نویس R مربوط به جزء تجمعی رزین می باشد.  $n_A$  جمعیت مول های ماده تجمعی آسفالتین و  $n_B$  جمعیت مول های تجمعی رزین می باشد.  $K_{AA}$  ثابت تجمع شیمیایی بین ملکول های آسفالتین با یکدیگر،  $K_{AB}=K_{BA}$  ثابت تجمع شیمیایی عرضی ملکول های رزین و آسفالتین و  $K_{BB}$  ثابت تجمع ملکول های رزینی با یکدیگر می باشد که مقدار آن صفر فرض می گردد، به این ترتیب هیچ تجمعی بین ملکول های رزینی وجود ندارد. به منظور به دست آوردن  $\ln \phi^{ch} Z^{ch}$  برای تعادل فاز، محاسبات زیر انجام می شوند:

ضریب تراکم پذیری شیمیایی،  $Z^{ch}$ ، با  $P^{ch} V / RT n_0$  جایگزین می شود (معادله (۲۶)):

### به دست آوردن معادله حالت تجمعی جدید

تا کنون مدل های معادله حالت های تجمعی پیشنهاد شده با در نظر گرفتن تنها یک جزء تجمعی به دست آمده اند که از آن جمله می توان به مدل مکا - کمپتر، مدل کرتسمر - ویب و مدل مونومر - دایمر اشاره نمود.

در این پژوهش با استفاده از فرض های زیر مدل معادله حالت تجمعی برای چند جزء به دست می آید:  
سه فرض اساسی در به دست آوردن معادله حالت تجمعی در نظر گرفته می شود:

(الف) در تمامی مدل های قبلی فرض بر این بوده که واکنش های تجمعی تا بینهایت ادامه داشته که فرضی اشتباه می باشد. در این مدل فرض شده است واکنش های تجمعی تا حد  $N_A$  پیش می روند.

(ب) واکنش های تجمعی به صورت خطی در نظر گرفته می شوند.  
(ج) ثابت های تجمع مستقل از طول زنجیر در نظر گرفته می شوند.  
ضریب تراکم پذیری شیمیایی به دست آمده در این کار برای یک جزء تجمعی به این صورت بیان می شود:

$$Z^{ch} = \frac{n_T}{n_0} = \frac{c}{c + \frac{k}{P^0} \frac{RT}{V}} \quad (21)$$

k ثابت تجمع شیمیایی برای یک جزء تجمعی می باشد 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  $(RTK X_A / v)$  برای هر مدل تجمعی که تنها دارای یک ثابت تجمع شیمیایی است، می باشد [۱۸].

کاربرد مدل آندرکو زمانی است که تنها یک جزء تجمعی وجود داشته باشد و تنها اجزای مشابه با یکدیگر تجمع کنند، در صورتی چند جزء تجمعی باشند علاوه بر ثابت های تجمع اجزای مشابه، ثوابت تجمع اجزای غیر مشابه نیز باید در معادله آندرکو لحاظ شوند و معادله به فرم کلی تر زیر تبدیل می شود:

$$\frac{n_T}{n_0} = \sum_{i=1}^n X_{Ai} \left[ f \left( \frac{RT}{v} \sum_{j=1}^n k_{ij} X_{ij} \right) \right] + \sum_{k=1}^m X_{Bk} \quad (22)$$

در معادله (۲۲)،  $k_{ii}$  مربوط به ثوابت تجمعی اجزاء مشابه و  $k_{ij}$  مربوط به ثوابت تجمعی اجزاء غیر مشابه می باشد. به این ترتیب می توان معادله حالت تجمعی (۲۱) با استفاده از معادله (۲۲) بسط داده و نتیجه به صورت معادله (۲۳) گزارش شود:

مورد نظر به صورت زیر بیان می شود و با قسمت شیمیایی مسأله در معادله (۲۹) جمع می شود:

$$\ln \phi^{ph}(i) = b(i) \left( \frac{Z_{PR}^{ph} - 1}{b_m} \right) - \ln(Z_{PR}^{ph} - B) - \quad (31)$$

$$\frac{A}{2,82843(B)} \left[ \frac{2\Psi(i)}{\Psi} - \frac{b(i)}{b_m} \right] \ln \left[ \frac{Z + 2,414(B)}{Z - 0,414(B)} \right]$$

با قرار دادن معادله (۲۹) و (۳۱) در معادله (۲۸) ضریب فوگاسیته کلی برای مخلوط اجزای تجمعی و غیر تجمعی به صورت زیر به دست می آید:

$$\ln(\Phi_{total}(A)Z_{total}) = \quad (32)$$

$$\ln \frac{C_A \cdot v + (K_{AA} \cdot x_A + K_{AR} \cdot x_R) R(T)}{v} +$$

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

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

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

$$\frac{A}{2,82843(B)} \left[ \frac{2\Psi(A)}{\Psi} - \frac{b(A)}{b_m} \right] \ln \left[ \frac{Z + 2,414(B)}{Z - 0,414(B)} \right]$$

### محاسبات تعادلی بخار - مایع و مایع - مایع

معادله های به دست آمده برای مخلوط های دارای اجزای تجمعی رزینی و آسفالتینی دارای پارامترهای قابل تنظیم می باشد. این پارامترها شامل دمای بحرانی  $T_c$ ، فشار بحرانی  $P_c$ ، ضریب بی مرکزی  $\omega$  برای رزین و آسفالتین، پارامتر  $C_i$  و ثابت های تجمعی که مربوط به ثابت های خود تجمعی و تجمع عرضی می باشد. البته ثابت خود تجمعی برای رزین صفر فرض می شود. برای کامل شدن معادله باید این پارامترها تنظیم شوند. از داده های رسوب آسفالتین بر حسب فشار برای تنظیم پارامترها استفاده می شود.

در اینجا برای به دست آوردن پارامترهای اشاره شده به نوشتن دو نوع الگوریتم نیاز است. الگوریتم اول مربوط به محاسبه فشار نقطه حباب،  $(P_{Bubble})$  می باشد، که از این محاسبات می توان مقدارهای ضریب های برهم کنش اجزاء  $(k_{ij})$  را به دست آورد که تمامی این ضرایب با بهینه کردن مقدار پارامتر  $\theta$  که در رابطه چو - پروانیتس از آن استفاده می شود، به دست می آید [۱۸].

الگوریتم دوم مربوط به محاسبه های تعادلی مایع - مایع و تعیین پارامترهای معادله حالت تجمعی می باشد.

$$P^{ch} = \frac{C_A x_A \left( \frac{R(T)}{v} n_o \right)}{C_A + \frac{1}{P_o} \frac{R(T)}{v} [K_{AA} x_A + K_{AR} x_R]} + \quad (26)$$

$$\frac{C_R x_R \left( \frac{R(T)}{v} n_o \right)}{C_R + \frac{1}{P_o} \frac{R(T)}{v} [K_{RA} x_A + K_{RR} x_R]} + (1 - x_A - x_B) \left( \frac{R(T)}{v} n_o \right)$$

برای مخلوط، معادله کلی ضریب فوگاسیته به صورت زیر است [۲۰]:

$$\ln(\phi_i Z) = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left( \frac{RT}{V} - \frac{\partial P}{\partial n_i} \right) dV \quad (27)$$

با جایگذاری رابطه ضریب فوگاسیته برای اجزای تجمعی و غیر تجمعی در رابطه کلی زیر، فوگاسیته مخلوط ماده تجمعی به دست می آید [۱۱، ۴]:

$$\ln(\phi_i Z) = \ln(\phi_i^{ph} Z) + \ln(\phi_i^{ch} Z) \quad (28)$$

$$\ln(\Phi_A^{ch} Z^{ch}) = \ln \frac{C_A \cdot v (K_{AA} \cdot x_A + K_{AR} \cdot x_R) RT}{v} + \quad (29)$$

$$\frac{K_{AA} RT \cdot x_A}{C_A \cdot v + (K_{AA} \cdot x_A + K_{AR} \cdot x_R) RT} +$$

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

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 دوباره این معادله ها برای جزء رزین معادله جدیدی با اندیس های متفاوت به دست می آید.

معادله های به دست آمده برای اجزای رزینی و آسفالتینی بود که دارای ثابت تجمع های شیمیایی هستند و معادله های بالا برای ضریب فوگاسیته ها دارای مقدار می باشد و طبیعی است که برای اجزای غیر تجمعی مقدار معادله های به دست آمده برابر صفر شود. در صورتی که مشتق فشار شیمیایی که در معادله (۲۶) به دست آمده نسبت به اجزای غیر تجمعی به دست آید و در رابطه به دست آوردن ضریب فوگاسیته قرار داده شود به نتیجه فوق به دست می آید:

$$\ln(\phi_i^{ch} Z^{ch}) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad i \neq A, R \quad (30)$$

در مدل سازی اجزای تجمعی از معادله حالت پنگ رایینسون به عنوان قسمت فیزیکی مساله استفاده شده است. فوگاسیته معادله حالت

**محاسبه فشار نقطه حباب**

الگوریتم محاسبه فشار حباب نفت خام شامل مراحل زیر می باشد:

۱- مقدارهای کسر مولی  $Z_i$ ، ضریب بی مرکزی  $(\omega_i)$ ، دمای بحرانی  $(T_{C_i})$ ، فشار بحرانی  $(P_{C_i})$ ، فشار سیستم  $(P_{sys})$ ، دمای سیستم  $(T_{sys})$  و فشار حباب نفت خام  $(P_{Bubble})$  در اختیار می باشد. با استفاده از معادله ضریب تراکم پذیری راکت  $(Z_{RK})$  می توان مقدارهای حجم مولی بحرانی  $(v_{C_i})$  برای اجزای موجود به دست آورد [۲۱].

با استفاده از رابطه زیر فشار نقطه حباب حدس زده می شود [۲۲]:

$$P_{Bubble} = \sum_i Z_i P_{C_i} \exp \left[ \Delta_i \gamma (1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{C_i}}{T} \right) \right] \quad (33)$$

۲- با استفاده از حدس ثابت های تعادلی مقدار درصد مولی بخار  $n^v$  از معادله زیر محاسبه می شود:

$$f(n^v) = \sum_{i=1}^N \frac{Z(i) [K_{value}(i) - 1]}{n^v [K_{value}(i) - 1] + 1} = 0 \quad (34)$$

با داشتن درصد مولی بخار می توان درصد مولی مایع و سپس درصد مولی اجزاء را در فازهای مختلف به دست می آید.

۳- در این مرحله پارامترهای معادله پنگ رابینسون را به دست آمده و معادله به منظور به دست آوردن  $Z^v$  و  $Z^l$  حل می شود. معادله حالت مورد نظر و پارامترهای آن به صورت زیر گزارش می شود:

$$f(Z_{PR}^{ph}) = Z^v + (B-1)Z^l + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (35)$$

که پارامترهای  $A$  و  $B$  به صورت زیر گزارش می شود [۲۱]:

$$A = \frac{(a\alpha)_m P_{Bubble}}{R^v T^v}, \quad B = \frac{b_m P_{Bubble}}{RT} \quad (36)$$

پارامترهای  $a(i)$  و  $b(i)$  از معادله های زیر به دست می آیند [۲۱]:

$$a(i) = \Omega_a \frac{R^v T_C^v(i)}{P_C(i)}, \quad b(i) = \Omega_b \frac{RT_C(i)}{P_C(i)} \quad (37)$$

در رابطه بالا مقدار  $\Omega_a = 0.45724$  و مقدار  $\Omega_b = 0.07780$  است.  $(a\alpha)_m$  به صورت زیر بیان می شود:

$$(a\alpha)_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[ x_i x_j (a_i a_j \alpha_i \alpha_j)^{\gamma/\Delta} (1 - k_{ij}) \right] \quad (38)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (39)$$

$$\alpha(i) = \left( 1 + m(i) \left( 1 - \left( \frac{T_{sys}}{T_C(i)} \right)^{\gamma/\Delta} \right) \right)^{\gamma/\Delta} \quad (40)$$

$$m(i) = 0.379642 + 1.48503 \omega(i) - 0.1644 \omega(i)^2 + 0.16667 \omega(i)^3 \quad (41)$$

با جایگذاری پارامترهای بیان شده در معادله (۳۵) و سپس حل آن، ریشه های این معادله به دست آیند و از آن ها در به دست آوردن ضریب فوگاسیته مایع و بخار از معادله (۳۱) استفاده می شود.

۴- با به دست آمدن  $\phi_i^l$  و  $\phi_i^v$ ، فوگاسیته فاز بخار و مایع به دست می آید، تصحیح  $P_{Bubble}$  انجام می شود [۲۱] و شرط همگرایی زیر بررسی می شود:

$$ABS \left[ 1 - \frac{P_{Bubble}(new)}{P_{Bubble}(old)} \right] < 10^{-3} \quad (42)$$

۵- در صورت برقراری رابطه فوق، ضریب های فوگاسیته ها محاسبه می شود، تا شرط زیر برقرار شود:

$$\sum_{i=1}^N \left[ 1 - \frac{f_i^l}{f_i^v} \right]^2 < 10^{-12} \quad (43)$$

در صورت برقراری رابطه فوق درصد مولی های اجزاء در فازهای مایع و بخار گزارش می شود، در غیر این صورت ثابت های تعادل با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$K_{value}(i) = \frac{\Phi^l(i)}{\Phi^v(i)} \quad (44)$$

به مرحله ۲ بازگشته و محاسبه ها تا برقراری شرط تعادل فازهای بخار و مایع یعنی معادله (۴۳) ادامه داده می شود. و در نهایت فشار نقطه حباب گزارش می شود، که با استفاده از فشار حباب نمونه نفت خام می توان مقادیر ضریب های برهم کنش اجزاء نفتی را محاسبه نمود.

**محاسبه های فازی مایع - مایع**

با فرض اینکه در فاز بخار اجزای سنگین آسفالتینی و رزینی وجود ندارد فاز بخار کنار گذاشته شده از فاز مایع به دست آمده به منظور استفاده در محاسبات آنی مایع - مایع استفاده می شود. برای محاسبه های فازی مایع - مایع، دو فاز مایع  $I_1$  و  $I_2$  فرضیه های زیر در نظر گرفته می شود:

۱- در فاز مایع  $I_1$  تمامی ترکیبات حضور دارند ولی در فاز مایع  $I_2$  که فاز رسوب در نظر گرفته می شود، فقط اجزای آسفالتینی و رزینی وجود دارند.

۲- فاز رسوب  $I_2$  به صورت مایع در نظر گرفته می شود.

در این معادله به دست آمده، پارامترهای  $W_R$  و  $W_A$  به صورت زیر تعریف شده‌اند:

$$W_A = \frac{K_{AA}x_A + K_{AR}x_R}{p^\circ}, \quad W_R = \frac{K_{RA}x_A + K_{RR}x_R}{p^\circ} \quad (۴۹)$$

با حل معادله (۴۸) ضریب تراکم پذیری برای فاز رسوب و فاز مایع به دست می‌آید. ضریب فوگاسیته کلی از رابطه به دست آمده (۳۲) محاسبه می‌شود. در صورتی که اجزای تجمعی وجود نداشته باشند. معادله حالت (۴۸) به همان شکل ساده شده معادله حالت پنگ رابینسون ساده می‌شود. به این ترتیب برای اجزای غیر تجمعی همان شکل اولیه وجود خواهد داشت.

با به دست آوردن ضریب‌های فوگاسیته آسفالتین و رزین، تساوی فوگاسیته‌های آسفالتین و رزین در فازهای مایع و رسوب بررسی می‌شود.

در صورت برقراری رابطه تساوی فوگاسیته‌های آسفالتین و رزین، درصد فازهای مایع و رسوب و درصد مولی رزین و آسفالتین در فاز رسوب و مایع گزارش شود، در غیر این صورت ثابت‌های تعادلی را تصحیح می‌شوند.

این حلقه تا زمانی ادامه داده می‌شود که شرط تساوی فوگاسیته‌های فاز مایع و فاز رسوب، برقرار شود. در این مرحله داده‌های آزمایشگاهی درصد وزنی رسوب آسفالتین بر حسب فشار داده شده، برای بهینه‌سازی پارامترهای مورد نظر در معادله حالت تجمعی به کار می‌رود، به نحوی که ابتدا درصد رسوب آسفالتین رسوب کرده بر حسب فشار به مقدار مول رسوب کرده بر حسب فشار تبدیل می‌شوند. درصد وزنی رسوب آسفالتین، وزن آسفالتین رسوب کرده به وزن نفت خام می‌باشد. درصد رسوب گزارش شده فقط مربوط به رسوب آسفالتین می‌باشد و هیچ رسوب رزینی در آن نیست، پس درصد رسوب فقط برای آسفالتین محاسبه شده، به این ترتیب میزان رسوب رزین با آن جمع می‌شود که مقدار رسوب مجموع به دست آمده باید به طور طبیعی بیشتر از مقدار آزمایشگاهی باشد و این امر بر قابل قبول بودن معادلات به دست آمده دلالت دارد.

بنابراین مقدار رسوب کل به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\% \text{wt}_{\text{total}} = \% \text{wt}_{\text{Resin}} + \% \text{wt}_{\text{Asphaltene}} \quad (۵۰)$$

### نمونه‌های مورد استفاده و تفسیر نتیجه‌ها

برای تست مدل از دو نمونه نفتی استفاده شد. همه نمونه‌ها نفت زنده هستند.

با فرضیه‌های در نظر گرفته شده تنها دو ثابت تعادلی وجود دارد. که فقط برای رزین و آسفالتین محاسبه می‌گردد. به منظور تعریف ثابت تعادل، فاز مایع به عنوان فاز مرجع در نظر گرفته می‌شود و معادله‌های مربوط به موازنه جرم به صورت زیر بیان می‌شود:

$$K_{\text{value}}(i) = \frac{x^{1r}(i)}{x^{1l}(i)} \quad (۴۵)$$

$$x^{1l}(i) = \frac{Z(i)}{I_1 + (1-I_1) \cdot K_{\text{value}}(i)} \quad (۴۶)$$

$$x^{1r}(i) = \frac{Z(i) \cdot K_{\text{value}}(i)}{I_1 + (1-I_1) \cdot K_{\text{value}}(i)} \quad (۴۷)$$

با داشتن ثابت‌های تعادلی درصد مولی فاز رسوب  $I_1$  را محاسبه کرده و کسرهای مولی رزین و آسفالتین را از معادله‌های (۴۶) و (۴۷) محاسبه می‌نماییم. برای به دست آوردن ضریب تراکم‌پذیری فاز مایع و فاز رسوب از معادله حالت تجمعی که به صورت زیر در این پژوهش به دست آمده است، استفاده می‌شود:

$$C_A C_R Z^{\phi} - \left[ \frac{C_A C_R - C_R (W_A) -}{C_A (W_R) - B C_A C_R} \right] Z^{\delta} - \quad (۴۸)$$

$$\left[ \frac{(C_A W_R + C_R W_R) P + \gamma B C_A C_R - A C_A C_R -}{B C_R P (W_A) - B C_A P (W_R) + \gamma B^{\gamma} C_A C_R -} \right] Z^{\epsilon} -$$

$$\left[ \frac{(W_A W_R) P^{\gamma} + \gamma B P (C_A W_R - C_R W_A) -}{(W_A W_R) x_A P^{\gamma} - (W_A W_R) x_R P^{\gamma} -} \right] Z^{\zeta} -$$

$$\left[ \frac{B C_A x_R P (W_R) - B C_R x_A P (W_A) B P^{\gamma} (W_A W_R) -}{B^{\gamma} (C_A C_R) - \gamma B^{\gamma} C_R P (W_A) - \gamma B^{\gamma} C_A P (W_R)} \right] Z^{\eta} -$$

$$\left[ \frac{\gamma B P^{\gamma} (W_A W_R) - \gamma B^{\gamma} C_A P (W_R) - B^{\gamma} C_R P (W_A) -}{A P^{\gamma} (W_A W_R) + A B C_A P (W_R) A B C_R P (W_A) -} \right] Z^{\theta} -$$

$$\left[ \frac{-B^{\gamma} P^{\gamma} (W_A W_R) + A B P^{\gamma} (W_A W_R) -}{B^{\gamma} C_A x_R P (W_R) - B^{\gamma} C_R x_A P (W_A) +} \right] Z +$$

$$B^{\gamma} P^{\gamma} (W_A W_R) (x_A + x_R) = 0$$

ترکیب و وزن مولکولی اجزای سنگین نمونه اول در جدول ۱ نشان داده شده است. این نمونه از کار وفایی و همکاران [۲۳] اقتباس شده است. دمای مخزن K ۳۶۹ است و فشار مخزن ۱۶۰ بار می باشد. وزن مولکولی آسفالتین ها توسط روش Size Exclusion Chromatography تعیین شده است. این روش اندازه ای از توزیع آسفالتین نسبت به کالیبراسیون استاندارد را به دست می دهد و فرض می کند مولکول های هم اندازه وزن های مولکولی یکسانی دارند. در کالیبراسیون استاندارد به طور معمول یک پلیمر با وزن مولکولی بالا استفاده می شود که در اینجا یک پلی استایرن با وزن مولکولی بالا انتخاب شده است. از آنجا که یک روش کروماتوگرافی استفاده شده است، روش به رقیق کننده ها، دما و حلال ها حساس است.

جزء واکس در همه نمونه ها با روش مشخص سازی ویتسون طبق مرجع [۲۳] به چند جزء تفکیک شده است که با PS نشان داده شده اند.

مدل سازی رسوب آسفالتین و رزین محاسبه شده برای نمونه اول با استفاده از معادله حالت تجمعی شماره (۴۸) در شکل های ۱ تا ۳ نشان داده شده است. همانطوری که مشاهده می شود مدل تجمعی جدید به دست آمده تطابق بسیار خوبی با داده های آزمایشگاهی تزریق CO<sub>2</sub> دارد. و به خصوص این تطابق در فشارهای بالا دارای دقت خوبی نیز می باشد، که این از ویژگی های معادله حالت جدید به دست آمده می باشد.

از آنجایی که مدل سازی رسوب آسفالتین - رزین، به گونه ای که در مخلوط دارای دو جزء تجمعی وجود داشته باشد، توسط معادله حالت تاکنون انجام نشده است، داده های تجربی برای مقایسه مقادیر پارامترهای معادله حالت به دست آمده برای رزین در دست نمی باشد، و تنها از داده های آزمایشگاهی رسوب آسفالتین بر حسب فشار استفاده می شود و مقادیر پارامترهای مورد نظر ارایه می شوند. در نتیجه برای رسوب آسفالتین مقادیر آزمایشگاهی در اختیار می باشد ولی مقادیر رسوب رزین با استفاده از معادله حالت تجمعی جدید به دست آمده در این کار (۵۳) محاسبه می شود. رسوب اجزای تجمعی آسفالتین و رزین در شکل های زیر قابل مقایسه می باشند.

در شکل ۲ مقایسه ای بین میزان رسوب آسفالتین و رزین در هنگام تزریق CO<sub>2</sub> صورت گرفته است.

در شکل ۳ مجموع رسوب آسفالتین و رزین به دست آمده نشان داده شده است. از آنجایی که مقادیر آزمایشگاهی رسوب بر حسب فشار فقط مربوط به رسوب آسفالتین می باشد و ارتباطی

جدول ۱- ترکیب بر حسب درصد مولی و وزن مولکولی اجزای واکسی، رزین و آسفالتین نمونه اول.

وزن مولکولی	درصد مولی	اجزاء	تعداد
	۰٫۸۶۲	آسفالتین	۱
	۲٫۸۷	رزین	۲
۲۸٫۰۱۳	۰٫۹۵	N <sub>۲</sub>	۳
۳۴٫۰۸	۰٫۲۹۷	H <sub>۲</sub> S	۴
۴۴	۰٫۵۶	CO <sub>۲</sub>	۵
۱۶٫۰۴۳	۴٫۴۴۳	C <sub>۱</sub>	۶
۳۰٫۰۷	۲٫۹۵۹	C <sub>۲</sub>	۷
۴۴٫۰۹۷	۴٫۷	C <sub>۳</sub>	۸
۵۸٫۱۲۳	۰٫۸۰۱	i-C <sub>۴</sub>	۹
۵۸٫۱۲۳	۱٫۹	n-C <sub>۴</sub>	۱۰
۷۲٫۱۵۱	۱٫۲۵۷	i-C <sub>۵</sub>	۱۱
۷۲٫۱۵۱	۲٫۱۶۷	n-C <sub>۵</sub>	۱۲
۱۰۵	۲۵٫۴۶	C <sub>۶</sub>	۱۳
۱۷۹	۲۶٫۶۹۷	PS-۱	۱۴
۳۱۲	۱۳٫۱۴۱	PS-۲	۱۵
۴۴۲	۶٫۶۲	PS-۳	۱۶
۵۸۲	۴٫۳۱۳	PS-۴	۱۷

جدول ۲- نتیجه های رسوب بر اساس گاز تزریق شده به نمونه اول در دمای °F ۱۳۸٫۲ و فشار مخزن ۲۳۲۱٫۲۴ psia.

درصد وزنی رسوب آسفالتین (wt%)	درصد مولی گاز CO <sub>2</sub> تزریق شده
۰	٪۴۱
۰٫۵	٪۴۷٫۵۰
۱٫۶	٪۵۶٫۶۶
۱٫۷	٪۶۰
۲٫۲	۶۳٫۱۰
۲٫۶	٪۶۵

به رسوب رزین ندارد به این خاطر مقدار مجموع رسوبها از مقدار آزمایشگاهی بیشتر می‌باشد.

به این ترتیب پارامترهای معادله حالت تجمعی به صورت زیر گزارش می‌شود:

ضریب بی‌مرکزی، فشار بحرانی و جرم مولکولی اجزای رزینی و آسفالتینی نیز در این نمونه تزریق گاز تصحیح شده که به صورت زیر گزارش می‌شود.

ترکیب و وزن مولکولی نمونه دوم در جدول ۵ آمده است. این نمونه نفت ته چاهی یکی از چاه‌های موجود در مناطق نفت خیز جنوب کشور می‌باشد گاهی در این میدان مشکل رسوب آسفالتین گزارش شده است. داده‌های تجربی از مرجع [۲۳] اقتباس شده است. دمای مخزن  $205^{\circ}\text{F}$  و فشار حباب  $1900/5\text{ psia}$  می‌باشد.

این نمونه تنها دارای جزء تجمعی آسفالتین می‌باشد و جزء تجمعی رزین از اجزای سنگین نفتی تفکیک نشده است. و به همین دلیل دارای یک جزء در فاز رسوب است و فاز رسوب، آسفالتین خالص می‌باشد.

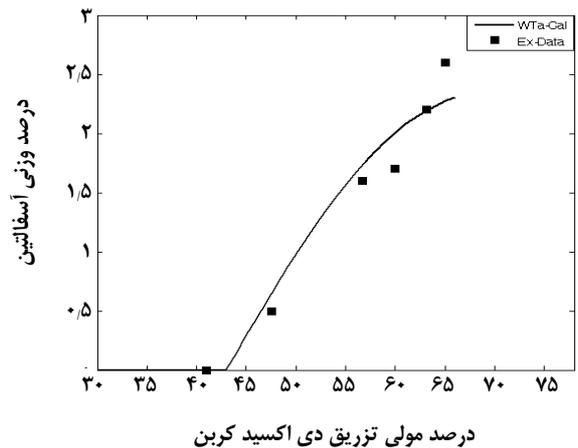
برای نمونه نفتی بالا فشار شروع رسوب آسفالتین  $387/1$  اتمسفر به دست آمد.

### نتیجه‌گیری

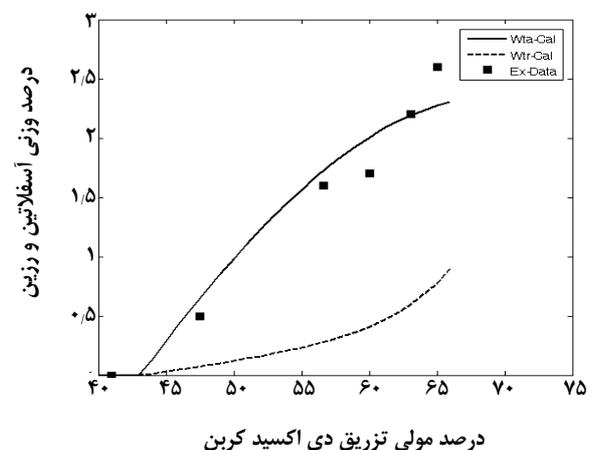
معادله حالت تجمعی (AEOS) یکی از کارآمدترین مدل‌هایی است که برای مطالعات مدل‌سازی رسوب آسفالتین به کار می‌رود. با این حال هر معادله حالتی که برای مدل‌سازی رسوب آسفالتین به کار می‌رود باید بهبود داده شود.

در این پژوهش با استفاده از روابط موجود از حالت پایه یک معادله حالت برای قسمت ضریب تراکم پذیری شیمیایی به دست آورده شده است و در نهایت با جمع این معادله و یکی از معادله‌های مشهور همچون پنگ رابینسون یک نوع معادله حالت جدید به دست آمد که معادله حالت تجمعی (Association Equation of State) نام دارد و برای این‌گونه مطالعه‌ها به کار می‌رود. این معادله حالت به گونه‌ای به دست آمده که توسط آن می‌توان دو رسوب را به صورت همزمان مدل‌سازی نمود، یعنی علاوه بر رسوبات آسفالتینی، می‌توان رسوب رزین که همراه با آسفالتین رسوب می‌نماید را به دست آورد.

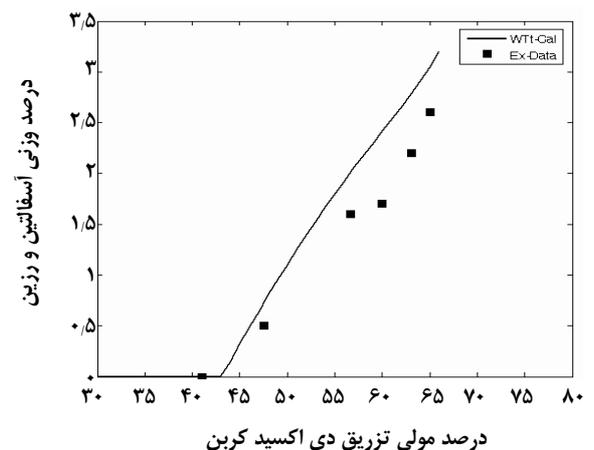
داده‌های تجربی در دسترس، مربوط به داده‌های رسوب آسفالتین بر حسب فشار می‌باشد، درحالی که در میزان رسوب، رزین نیز دارای تأثیر می‌باشد و هنگامی که آسفالتین شروع



شکل ۱- درصد وزنی رسوب آسفالتین بر حسب درصد مولی کربن دی‌اکسید تزریق شده.



شکل ۲- مقایسه درصد وزنی رسوب آسفالتین و رزین بر حسب درصد مولی کربن دی‌اکسید تزریق شده.



شکل ۳- مجموع رسوب آسفالتین و رزین بر حسب درصد مولی کربن دی‌اکسید تزریق شده.

به رسوب می‌نماید رزین‌های متصل به آسفالتین نیز همراه آن رسوب می‌نمایند که در اندازه‌گیری مقادیرهای تجربی رسوب گزارش نمی‌شود. در این کار رسوب رزین نیز محاسبه شد. تاکنون رسوب رزین در مقاله‌ها ذکر نشده، یکی از نقاط قوت معادله به‌دست آمده در این است که میزان رسوب رزین را می‌توان علاوه بر رسوب آسفالتین به‌دست آورد.

از آنجایی که آسفالتین‌ها و رزین‌ها موادی قطبی و با ملکول‌های نامتقارن و بزرگ هستند مقادیرهای دقیق  $k_{ij}$  این ترکیب‌ها در انجام مدل‌سازی بسیار مهم می‌باشند. بزرگترین  $k_{ij}$  به‌دست آمده در محاسبه‌ها، مربوط به تاثیر اثر متقابل آسفالتین‌ها و رزین‌ها با ملکول‌های کربن دی‌اکسید، متان، اتان و هیدروژن سولفید می‌باشد که می‌توان تمامی این  $k_{ij}$ ها را با به‌دست آوردن پارامتر  $\theta$  تعیین نمود، یا به صورت پارامترهای جداگانه  $k_{ij}$  مربوط به این اجزا به‌دست آورد.

این مدل به خوبی شرایط رسوب آسفالتین را پیش‌بینی می‌نماید، به خصوص در مورد نمونه اول پیش‌بینی میزان رسوب آسفالتین و رزین با داده‌های آزمایشگاهی به خوبی هماهنگی دارد. یکی از نقاط قوت معادله به‌دست آمده، پیش‌بینی دقیق‌تر میزان رسوب آسفالتین در فشارهای بالا می‌باشد.

با افزایش گاز تزریقی کربن دی‌اکسید به نمونه اول، میزان رسوب آسفالتین و رزین افزایش می‌یابد و این افزایش تا زمانی ادامه پیدا می‌کند که بیشتر مقدار آسفالتین موجود در نفت خام رسوب پیدا کند. رسوب رزین همراه رسوب آسفالتین نیز به همین صورت سیر صعودی رسوب را دارد. زمانی که حداکثر مقدار آسفالتین از نفت خام به همراه رزین رسوب نمود، چون رزین موجود در نمونه بیشتر از میزان آسفالتین می‌باشد، رزین با سرعت بیشتر رسوب می‌نماید که این عکس العمل در شکل ۲ نشان داده شده است.

### فهرست نمادها

AEOS	معادله حالت تجمعی
B <sup>ch</sup>	قسمت شیمیایی ضریب دوم ویرال
C	ثابت
F	فوکاسیته
K	ثابت تجمع شیمیایی
K <sub>ij</sub>	ثابت تجمع بین اجزای i و j
k <sub>ij</sub>	ضریب برهم کنش دوتایی بین اجزای i و j
K <sub>value</sub>	ثابت تعادل

جدول ۳- پارامترهای معادله حالت تجمعی به‌دست آمده از نمونه اول.

پارامتر	مقدارهای پارامترهای معادله حالت تجمعی
C <sub>a</sub>	$1 \times 10^{-7}$
C <sub>r</sub>	$4.5 \times 10^{-6}$
K <sub>aa</sub>	$5.3 \times 10^{-7}$
K <sub>ar</sub> =K <sub>ra</sub>	$1.101 \times 10^{-7}$
Delta	۳،۵۵
$\theta$	۲،۲۳

جدول ۴- ضریب بی مرکزی، فشار بحرانی و جرم ملکولی اجزای رزینی و آسفالتینی به‌دست آمده از معادله حالت تجمعی.

آسفالتین	فشار بحرانی (اتمسفر)	۵،۰۹
	ضریب بی مرکزی	۱،۹۷
رزین	جرم ملکولی (مول/گرم)	۹۰۰
	فشار بحرانی (اتمسفر)	۸،۸
	ضریب بی مرکزی	۱،۶
	جرم ملکولی (مول/گرم)	۶۵۰

جدول ۵ - ترکیب بر حسب درصد مولی و وزن مولکولی اجزای واکسی و آسفالتین نمونه دوم.

شماره	اجزاء	درصد مولی	وزن مولکولی
۱	آسفالتین	۰،۵۱۳۱	
۲	N <sub>۲</sub>	۰،۲۶۵۸	۲۸،۰۱۳
۳	H <sub>۲</sub> S	۰،۰۲۹۲	۳۴،۰۰۸
۴	CO <sub>۲</sub>	۱،۶۴۸۱	۴۴
۵	C <sub>۱</sub>	۳،۰۲۵۱	۱۶،۰۴۳
۶	C <sub>۲</sub>	۷،۸۶۸۵	۳۰،۰۰۷
۷	C <sub>۳</sub>	۵،۴۹۷۴	۴۴،۰۹۷
۸	i-C <sub>۴</sub>	۰،۸۶۶۶	۵۸،۱۲۴
۹	n-C <sub>۴</sub>	۲،۴۹۶۲	۵۸،۱۲۴
۱۰	i-C <sub>۵</sub>	۱،۰۲۸۴	۷۲،۱۵
۱۱	n-C <sub>۵</sub>	۱،۴۸۵۵	۷۲،۱۵
۱۲	PS-۱	۲۸،۴۵۴	۱۸۹،۹۲
۱۳	PS-۲	۱۱،۷۲۴	۳۵۲،۱۴
۱۴	PS-۳	۵،۳۶۶۹	۵۱۲،۴۱
۱۵	PS-۴	۲،۵۰۴۹	۶۷۲،۵۳

جدول ۶ - رسوب آسفالتین بر حسب فشار برای نمونه دوم در دمای ۲۰۵ °F و فشار حباب ۱۹۰۰/۵ Psia.

فشار آزمایش (psia)	درصد وزنی رسوب آسفالتین (%wt)
۱۵۰۰/۴	۲/۱۷
۱۹۰۰/۵۲	۶
۲۵۰۰/۷۰	۵/۵۲
۴۵۰۰/۱۲	۴/۲
۵۵۰۰/۱۵	۰/۴۲

P° فشار استاندارد  
R ثابت گازها  
T دما  
V حجم کل  
v حجم مولی  
%wt درصد وزنی  
x جزء مولی مایع  
y جزء مولی بخار  
Z ضریب تراکم پذیری  
Z<sup>ch</sup> ضریب تراکم پذیری شیمیایی

جدول ۷ - پارامترهای معادله حالت تجمعی.

پارامتر	مقدارهای پارامترهای معادله حالت تجمعی
Ca	$1 \times 10^{-6}$
Cr	۱،۰
Kaa	$3,4 \times 10^{-8}$
Kar=Kra	۰،۰
$\theta$	۱،۲۶۵

### زیرنویسی ها

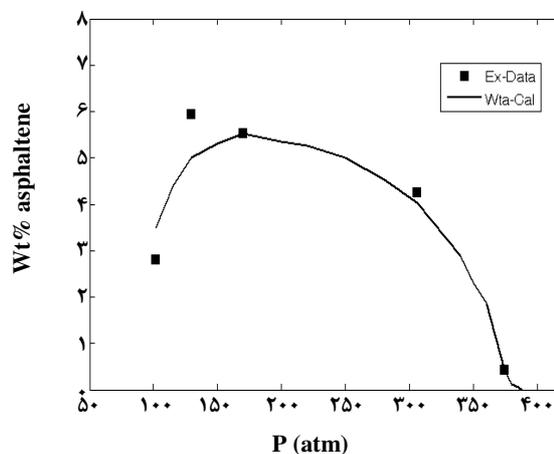
A جزء تجمعی آسفالتین  
B اجزاء غیر تجمعی  
c بحرانی  
R رزین

### بالا نویسی ها

ch قسمت شیمیایی  
l فاز مایع  
l<sub>۱</sub> فاز مایع اول  
l<sub>۲</sub> فاز مایع دوم  
v فاز بخار  
ph قسمت فیزیکی

### حروف یونانی

$\rho$  دانسیته مولی  
 $\phi$  ضریب فوگاسیته  
 $\omega$  ضریب بی مرکزی  
 $\theta$  ثابت  
 $\delta$  ثابت



شکل ۴ - مدل سازی رسوب آسفالتین برای نمونه دوم.

MW وزن ملکولی  
n<sub>0</sub> تعداد مونومرها  
n<sub>T</sub> تعداد اجزای تجمعی  
P فشار

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۳/۱۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۳/۷

## مراجع

- [1] Yadollah Maham, Martin G. Chodakowski, Diaohui Zhang, John M. Shaw, Asphaltene Phase Behavior: Prediction at a Crossroads, *Fluid Phase Equilibria*, **228-229**, p. 21 (2005).
- [2] Jianzhong Wu, John M. Prausnitz, Firoozabadi A., Molecular-Thermodynamic Framework for Asphaltene-Oil Equilibria, *AIChE Journal*, **44** (5), p. 1188 (1998).
- [3] Olga V. Gafonova, Harvey W. Yarranton<sup>1</sup>, The Stabilization of Water-in-Hydrocarbon Emulsions by Asphaltenes and Resins, *Journal of Colloid and Interface Science*, **241**, p. 469 (2001).
- [4] Firoozabadi A., "Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs, McGeaw- Hill, USA, (1999).
- [5] Junior L.C.R., Ferreira M.S., Carlos A., Ramos S., Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Crude Oils Using New Oil Soluble Amphiphiles, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **51**, p. 26 (2006).
- [6] Sumit K.K., Edgar J.A., Kevin M., Evaluating the Hydrophilic-Lipophilic Nature of Asphaltenic Oils and Naphthenic Amphiphiles Using Microemulsion Models, *Journal of Colloid and Interface Science*, **336**, p. 304 (2009).
- [7] Vafaie Sefti M., Mousavi Dehghani, Mohammad zadeh, M., A Simple Model for Asphaltene Deposition in Petroleum Mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, **206**, p. 1 (2003).
- [8] Anderko, A., A Simple Equation of State Incorporating Association, *Fluid Phase Equilibria*, **45**, p. 39 (1989).
- [9] Kempter H., Mecke R., Spectroscopic Determination of Association Equilibrium, *Z Phys Chem.*, **46**, p. 229 (1940).
- [10] Kretschmer C.B., Wiebe R., Thermodynamics of Alcohol-Hydrocarbon Mixtures, *J Chem Phys.*, **22**, P. 1697 (1954).
- [11] Stanislaw Malanowski, Andrzej Anderko, "Modeling Phase Equilibria Thermodynamic Background and Practical Tools", John Willy & Sons, Inc, (1999).
- [12] Kudelkova L., Lovland J., Vonka P., Crossover EOS Fluids, *Fluid Phase Equilibria*, **218**, p. 103 (2004).
- [13] Shinta A., Firoozabadi A., Equation of State Representation of Aqueous Mixtures Using an Association model, *Can. J. Chem. Eng.*, **73**, p. 367 (1995).
- [14] Robert A. Heidemann, Ryan A. Krenz, Torben Laursen, Eric L. Chelugot., An Approach to Expediting Phase Equilibrium Calculations for Polydisperse Polymers, *Fluid Phase Equilibria.*, **241**, p. 70 (2006).
- [15] Wenzel H., Krop E., Phase Equilibrium by Equation of State: A Short-Cut Method Allowing for Association, *Fluid Phase Equilibria.*, **59**, p. 147 (1990).
- [16] Vafaie Sefti M., Modarress H., Emami Meibodi M., Mousavi Dehghani S.A., Association Equation of State for Hydrogen-Bonded Substances, *Can. J. Chem. Eng.*, **70**, p. 65 (2007).

- [17] Vafaie Sefti M., Mousavi Dehghani S.A., 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*, **247**(1-2), p. 182 (2006).
- [18] Anderko A., A Simple Equation of State Incorporating Association, *fluid phase equilibria*, **45**, p. 39 (1989).
- [19] Shinta A., Firoozabadi A., Equation of State Representation of Aqueous Mixtures Using an Association Model, *Can. J. Chem. Eng.*, **73**, p. 367 (1995).
- [20] Vakili Nezhaad G.R., Modarress H., Mansoori G.A., Continuous Thermodynamics of Petroleum Fluids Fractions, *Chemical Engineering and processing*, **40**, p. 431 (2001).
- [21] Danesh A., "PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids", *Elsevier*, (1998).
- [22] Ahmed, Tarek H., "Hydrocarbon Phase behavior", Translated by: B. Aminshahidy & R., Naiemi Tajdar, Ferdowsi University, (1997).
- [23] 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*, **247**, p. 182 (2006).