

تعیین نقطه تشکیل رسوب و کس با استفاده از روش گرانروی سنجی و ارائه رابطه تجربی برای محاسبه آن

۲/۱۱

سارا شکراله‌زاده بهبهانی^۱ دانشگاه صنعتی امیرکبیر

مهدی زینلی حسونده^۲، حسن محمودیان^۳ پژوهشگاه صنعت نفت

چکیده

ایجاد رسوبات هیدروکربنی در نفت خام مشکلات عمده‌ای در فرایند بهره‌برداری، فرآورش و انتقال نفت خام ایجاد می‌کند. افزایش افت فشار خطوط جریان، انسداد خطوط لوله، از بین رفتن ابزارهای مختلف در اثر تشکیل و کس و آسفالتین، از مشکلات روزمره واحدهای بهره‌برداری است. مهمترین عامل تشکیل رسوب و کس در نفت خام افت دماست. تشکیل رسوب و کس سبب کاهش کیفیت سیال، افزایش گرانروی نفت خام و به تبع آن، افزایش افت فشار خطوط جریان می‌شود. تعیین دقیق نقطه تشکیل و کس و تاثیر آن بر افزایش گرانروی نفت خام موضوع مهمی است که در طراحی واحدهای بهره‌برداری و فرآورش نفت خام ضروری است.

در این مقاله سعی شده است با بررسی روش‌های مختلف تعیین دمای تشکیل و کس و انتخاب نزدیک‌ترین روش به شرایط عملیاتی، تاثیر تبلور و کس در تغییر گرانروی نفت مورد بررسی قرار گیرد. علاوه بر این، در این مقاله، رفتار گرانروی نفت نسبت به دما با توجه به دو متغیر درجه سنگینی و دمای تشکیل و کس با ارائه یک رابطه تجربی مدل‌سازی شده است.

واژگان کلیدی و کس، دمای تشکیل، گرانروی سنجی، مدل‌سازی تجربی

مقدمه

مشکل رسوب و کس از جمله مشکلاتی است که اطمینان تولید را تحت شعاع قرار می‌دهد. ایجاد رسوبات واکسی در ستون چاه، خطوط لوله انتقال، مخازن نگهداری و ذخیره نفت خام سبب کاهش تولید، از بین رفتن ابزارهای مکانیکی و بالارفتن هزینه‌های بهره‌برداری می‌شود. رسوب و کس در نفت خام نه تنها سبب انسداد خط لوله می‌گردد، بلکه با ایجاد ژل در نفت خام سبب افزایش گرانروی و در نهایت، افزایش افت فشار جریان می‌شود.

خواص رئولوژیک نفت خام پس از ایجاد کریستال‌های مربوط به آلکان‌های سنگین (C20-C60) در نقطه مشاهده و کس (WAT) تغییر اساسی می‌یابد. تشکیل و کس در نفت خام سبب تغییر رفتار سیال از نیوتنی به غیرنیوتنی می‌شود [۱]. افزایش گرانروی نفت در صورت تشکیل و کس سبب افزایش افت فشار ناشی از حرکت سیال در خطوط لوله می‌شود. دو گروه اصلی از مولکول‌های و کس شناسایی شده‌اند؛ گروه اول، و کس‌های میکرو کریستال هستند که از آلکان‌های طبیعی راست‌زنجیره بین C20-C50 به دست آمده‌اند، گروه دوم و کس‌های ماکرو کریستالی یا اموروفی هستند که درصد بیشتری از ایزوپارافین‌ها یا سیکلوآلکان‌ها را دارا می‌باشند [۲].

بخش سبک نفت شامل مواد با تعداد کربن کمتر از ۲۰ سبب انحلال

و کس در نفت خام می‌گردد. در این زمینه، مولکول‌های آسفالتین نقش ممانعت‌کننده‌ای را برای تشکیل و کس ایفا می‌کنند. روش‌های تعیین و کس نفت خام در میدان شامل مشاهده تصویری و افت فشار ناگهانی در تولید، دما و فشار خط لوله است. در بُعد آزمایشگاهی می‌توان جرم مولکولی و مقدار واکس را از طرق آنالیز کروماتوگرافی مایع-گاز، وجود آب، شن، مواد معدنی و ماهیت و کس را از طریق مطالعه میکروسکوپی و ترکیب شیمیایی آن را از طریق آنالیز مادون قرمز تعیین کرد [۳]. تشکیل و کس در خط لوله سریع‌تر از آزمایشگاه و در دمای بالاتری رخ می‌دهد. دلیل این پدیده، ناهمواری سطح لوله و وجود هسته‌های اولیه غیر و کسسی مانند ذرات خرده شده، نمک و خرده‌شن است که سبب تسریع در روند تشکیل و کس می‌شود.

ادوسی در سال ۱۹۹۷ مدلی ریاضی برای تخمین پتانسیل ایجاد رسوب و کس در نفت خام به روش آنالیز داده‌های گرانروی-فشار ارائه داد. این مدل، محدوده‌ای را که در آن، پتانسیل ایجاد رسوب در خطوط لوله و چاه تولیدی وجود دارد، مشخص می‌کند [۳].

$$\hat{Y} = 14054.35 + 5.32(P - 3003.85) \quad (1)$$

که در آن T_r دمای مخزن است. رابرتسون و استیف رابطه ۲- را برای هر دو نوع سیال نیوتنی و غیر



نیوتنی ارائه دادند:

$$\kappa = \mu(A + \gamma)^B \quad (2)$$

که در آن γ ، μ ، κ و به ترتیب تنش برشی^۱، گرانیوی^۲ و سرعت برشی^۳ و A و B ثابت‌های رابطه هستند. برای جریان نیوتنی، ثابت‌های A و B به ترتیب برابر ۰ و ۱ هستند. در حالی که برای یک جریان غیرنیوتنی، ثابت A برابر با $\frac{Z}{\mu}$ و ثابت B برابر با ۱ است. متغیر Z برابر با مقدار خاصیت ژل^۴ یا مقدار نهایی^۵ است که نشانگر ایجاد وکس در نفت خام است.

پام و لئو اثر دما بر تغییر خواص رئولوژی نفت خام را بر روی نفت میدان داکینگ بررسی کردند. آن‌ها رابطه‌ای برای گرانیوی ظاهری نسبت به دما ارائه دادند. پدرسون نشان داد که تغییرات گرانیوی نسبت به دما در سیال‌های نیوتنی از رابطه نمایی آرینیوس پیروی می‌کند. (رابطه-۳)[۴]:

$$\mu = Ae^{(E_a/RT)} \quad (3)$$

که در آن μ ، E_a ، A ، R و T به ترتیب برابر با گرانیوی دینامیک نیوتنی، انرژی فعال‌سازی، ثابت رابطه، ثابت گاز جهانی و دماست. با توجه به این واقعیت که رفتار نفت خام تا دمای تشکیل وکس نیوتنی است، می‌توان نقطه مشاهده وکس را تشخیص داد.

در سال‌های اخیر، استفاده از مدل‌های آماری تحلیل داده نیز به منظور تعیین نقطه تشکیل وکس مورد بررسی محققان قرار گرفته است. به طور نمونه، بردفورد و همکاران مدلی آماری برای تعیین این کمیت با استفاده از داده‌های رئولوژیکی و نوری ارائه دادند[۵].

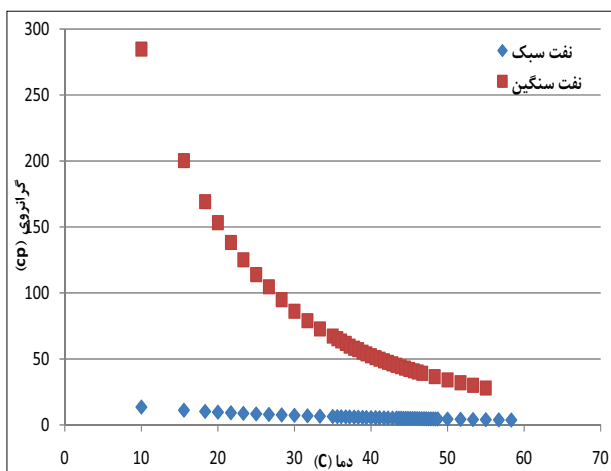
در این مقاله سعی شده با معرفی روش‌های گرانیوی سنجی جهت

تعیین نقطه تشکیل رسوب وکس، وکس ایجاد شده در چند نمونه از نفت‌های سبک و سنگین کشور مورد بررسی قرار گیرد. همچنین، از روش گرانیوی سنجی به عنوان مشابه‌ترین روش به فرایند رسوب در خط لوله استفاده شده و در نهایت، رابطه‌ای تجربی براساس خواص اصلی نفت مرده برای تخمین نقطه تشکیل رسوب ارائه گردیده است.

۱- روش آزمایشگاهی

روش‌های مختلفی برای تعیین نقطه تشکیل وکس ارائه شده که از آن جمله می‌توان به روش میکروسکوپی به وسیله نورپلار، گرانیوی سنجی و روش گرماسنجی اشاره کرد. در روش گرماسنجی، گرمای آزاد شده طی فرایند تشکیل کریستال وکس به عنوان نشانه تشکیل رسوب در نظر گرفته می‌شود. این روش، در نفت‌های سبک با درصد وکس کم مناسب‌تر است. در روش میکروسکوپی، نمونه نفت مرده پس از حرارت دادن، از یک لایه نازک شیشه‌ای عبور داده می‌شود. این لایه نازک شیشه‌ای به یک سردکن قابل کنترل متصل است و با عبور نور پلار از آن، می‌توان تصاویر کریستال تشکیل شده را تشخیص داد[۶]. موفقیت و محدودیت این روش به شرایط ترمودینامیکی قابل ایجاد در لایه شیشه‌ای و قدرت بزرگ‌نمایی تصاویر بستگی دارد. نقطه تشکیل تعیین شده در روش میکروسکوپی، نیازمند افزایش اندازه دانه کریستال تا حداقل یک میکرون است، به همین دلیل نقطه تشکیل در این روش در دمای کمتری نسبت به روش گرانیوی سنجی و گرماسنجی تخمین زده می‌شود.

از آنجایی که مهمترین کاربرد نقطه تشکیل وکس (WAT) تغییر سیالیت و گرانیوی نفت است، نتایج به دست آمده از روش



شکل ۲ | نمودار تغییرات گرانیوی نسبت به دما برای دو نمونه نفت مرده سبک و سنگین



شکل ۱ | دستگاه EMV جهت اندازه‌گیری گرانیوی و چگالی نمونه نفت مرده در آزمایشگاه

آزمایش کامل شامل ۵۰ نقطه داده حدود یک ساعت است. پس از آزمایش هر نمونه نفت، مجاری داخلی دستگاه با تولوئن یا بنزین شست و شو شده و پس از خشک کردن برای آزمایش بعد آماده می شود.

بحث و بررسی

در شکل ۲- نتایج تغییر گرانی نسبت به دما در دو نمونه نفت سبک و سنگین نشان داده شده است. تعیین دقیق نقطه انحراف در این نمودار بسیار سخت است (به خصوص در نفت های سبک). اما با استفاده از فرضیه پدرسون [۴] در مورد آربینوسی بودن تغییرات گرانی نسبت به دما در سیال های نیوتنی، می توان به تعیین دقیق نقطه انحراف گرانی رسید. بدین منظور شکل ۳- در مختصات لگاریتمی گرانی نسبت به عکس دمای مطلق رسم شده است.

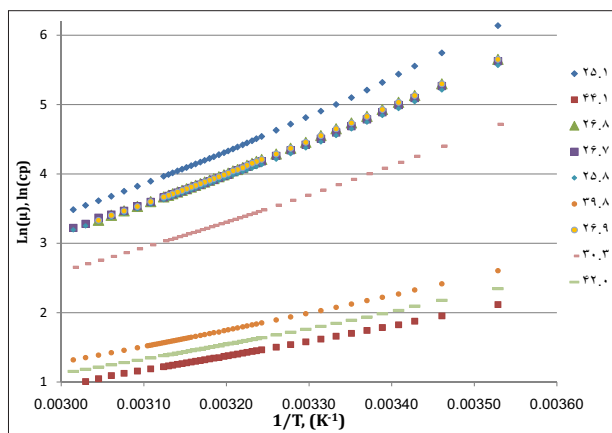
نقطه تقاطع دو خط رسم شده نشان دهنده نقطه ایجاد تغییر در سیستم است و چون تنها تشکیل فاز جامد می تواند سبب تغییر در ماهیت رابطه گرانی نسبت به دما شود، این نقطه، همان نقطه تشکیل و کس است. برای دو نمونه نفت سبک و سنگین ذکر شده، مقدار دمای تشکیل و کس برابر با ۳۰ و ۳۵ درجه سانتی گراد محاسبه گردید. با توجه به رابطه پدرسون $\mu = A e^{(E_a/RT)}$ ، دو مقدار ثابت A و انرژی فعال سازی E_a ، در شناسایی رفتار رئولوژیکی نفت خام موثر است. نکته مهمتر آنکه، در هر دو حالت قبل و بعد از تشکیل و کس، شاهد رابطه ای خطی از تغییرات $\ln(\mu)$ نسبت به $\frac{1}{T}$ هستیم و تنها، شیب خط و عرض از مبدا نمودار تغییر می کند.

با دستکاری ریاضی در رابطه ۳، شیب و عرض از مبدا نمودار مربوط به شکل ۲- به ترتیب برابر است با $\frac{E_a}{R}$ و $\ln(A)$ به منظور تشخیص بهتر رابطه دما و گرانی در نفت خام، نمونه نفت های

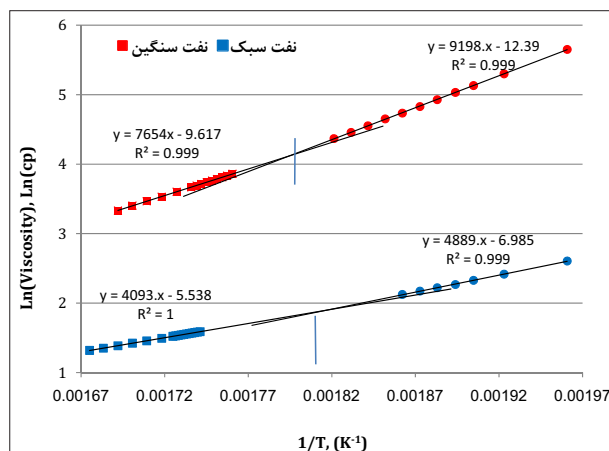
گرانی سنجی برای استفاده در بررسی افت فشار در خطوط لوله کاربرد بهتری نسبت به سایر روش ها دارد. الشارکوی و همکارانش در سال ۲۰۰۰ برای بررسی و کس موجود در ۸ نمونه از نفت های کویت از روش گرانی سنجی استفاده کردند. به این منظور آن ها از گرانی سنج موین در گام دمایی 100°C از بازه های $80-100^\circ\text{C}$ استفاده کردند. در هر مرحله، سه بار آزمایش گرانی تکرار و گرانی میانگین محاسبه می شد. این گروه، نتایج به دست آمده از روش گرانی سنجی را با روش گرماسنجی مقایسه کردند و نشان دادند که گرانی سنجی مقدار نقطه تشکیل و کس را بیشتر نشان می دهد (که به واقعیت عملیاتی نیز نزدیک تر است) [۷].

به منظور بررسی تغییرات گرانی مجموعه ای از نفت های کشور نسبت به دما، تعداد ۹ نمونه از نفت های سبک و سنگین انتخاب شد. درجه سنگینی این نفت ها از ۲۵ تا ۴۴ درجه API متغیر بود. برای تعیین گرانی در شرایط اتمسفری از دستگاه گرانی سنج مغناطیسی (EMV) استفاده گردید. این دستگاه ضمن تعیین گرانی دینامیک، می تواند چگالی و گرانی سینماتیک را نیز تعیین کند. دقت محاسبات با این دستگاه ۰/۰۱ درجه سانتی گراد و ۰/۰۱ سانتی پواز و ۰/۰۰۱ گرم بر میلی لیتر است. در این دستگاه با قابلیت اتصال به کامپیوتر و برنامه نویسی، زمان انجام آزمایش ها کاهش می یابد. از این رو، برخلاف روش مرسوم تعیین گرانی (گرانی سنج موین)، انجام آزمایش های بیشتر در زمان کمتر و دقت بالاتر امکان پذیر است. در شکل ۱- شماتیک دستگاه نشان داده شده است.

به طور معمول برای هر نمونه نفت در بازه دمایی ۵۰ تا ۱۴۰ درجه فارنهایت، دستگاه در بازه های دمایی ۲ درجه فارنهایتی به محاسبه مقدار چگالی و گرانی می پردازد. مدت زمان لازم برای انجام یک



شکل ۴ | نمودار تغییرات نمایی گرانی نسبت به عکس دمای مطلق برای ۹ نمونه نفت مختلف بر اساس درجه API



شکل ۳ | نمودار نمایی گرانی نسبت به عکس دما برای همان دو نمونه نفت



تغییرات دمای تشکیل، درجه سنگینی، انرژی فعال سازی و ثابت رابطه آرینیوس قبل و بعد از تشکیل وکس

API	دمای تشکیل وکس	انرژی فعال سازی بعد از تشکیل	ثابت رابطه بعد از تشکیل	انرژی فعال سازی قبل از تشکیل	ثابت رابطه قبل از تشکیل
25.1	33.3	5750	14.16	4721	10.783
25.8	31.7	5126	12.527	4264	9.695
26.7	33.4	5211	12.767	4392	10.067
26.8	35	5125	12.438	4550	10.556
26.9	33.5	5112.8	12.394	4402	10.084
30.3	30	4415	10.875	3733.7	8.6291
39.8	31.7	2663	8.8015	2386	5.8901
42.0	30.8	2562	6.6952	2127	5.2646
44.1	28.3	2342	6.1524	2041.9	5.1576

بیشتری مورد ارزیابی قرار گرفت. این نفت‌ها دارای درجه سنگینی متفاوت بین ۲۵/۱ تا ۴۴/۴ API هستند. به منظور تعیین دمای تشکیل وکس از روش پدرسون، داده‌های مربوط به دما و گرانیوی بر روی نمودار نسبت به $\frac{1}{T}$ رسم گردید. نتایج در شکل ۴- ارائه شده است؛ همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، به طور کلی، با افزایش درجه API، گرانیوی نفت مرده کاهش می‌یابد. همچنین، با افزایش دما، مقدار گرانیوی کاهش می‌یابد که با توجه به اصول شیمی- فیزیک این موضوع، منطقی است.

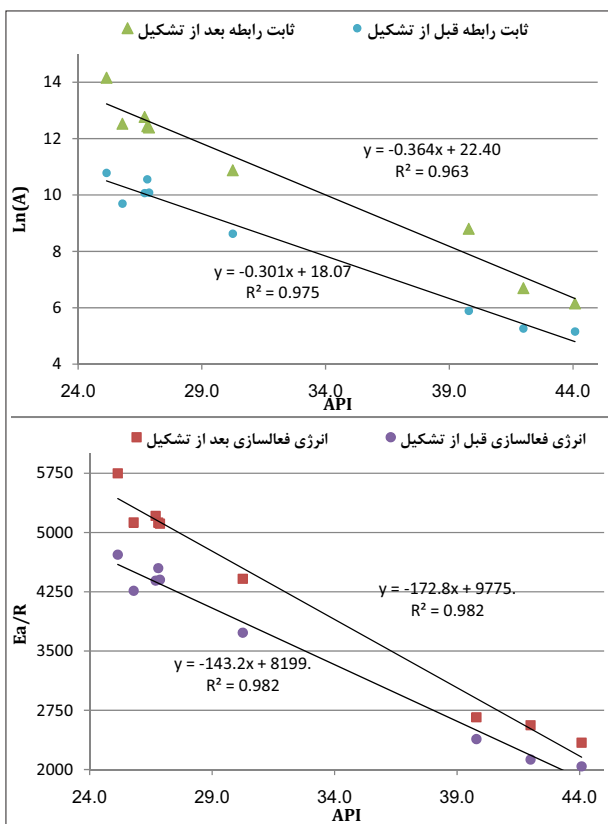
با ترسیم خطوط مماس مقدار ثابت رابطه آرینیوس، $\ln(A)$ انرژی فعال سازی، $\frac{E_a}{R}$ و دمای تشکیل رسوب نسبت به درجه API قابل محاسبه است (جدول-۱).

با مقایسه نمونه نفت‌های مختلف می‌توان نتیجه گرفت که رابطه مستقیمی بین دمای تشکیل وکس و درجه سنگینی نفت وجود ندارد، ولی به طور کلی می‌توان انتظار داشت که هرچه نفت، سنگین تر باشد، دمای تشکیل وکس در آن بیشتر است. این مسأله تا حدود زیادی به فراوانی هیدروکربن‌های سنگین، از جمله وکس، در نفت‌های سنگین تر ارتباط دارد.

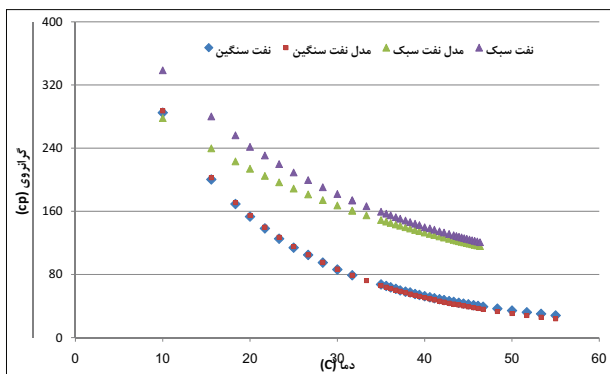
با این وجود، غلظت سایر مواد مانند آروماتیک‌ها، رزین‌ها و آسفالتین‌ها می‌تواند انحلال وکس را تحت شعاع قرار دهد. به عنوان مثال نفت با درجه سنگینی ۴۲ دمای تشکیل وکس بیشتری نسبت به نفت با درجه سنگینی ۳۰/۳ دارد. که علت این امر به نسبت غلظت سایر بخش‌ها (آروماتیک، رزین و آسفالتین) برمی‌گردد. تعیین ارتباط دمای تشکیل وکس با درصد برش‌های SARA می‌تواند موضوع مناسبی برای پژوهش در آینده باشد.

به منظور تحلیل و بررسی بهتر، نتایج موجود در جدول ۱- به صورت نمودار در شکل ۵- ارائه شده است؛ همانطور که مشخص است در این شکل رابطه انرژی فعال سازی و ثابت آرینیوس حاصل از تغییرات نمایی گرانیوی نسبت به عکس دمای مطلق، نسبت به درجه سنگینی نفت کاملاً خطی است، به طوری که صرف نظر از وجود کریستال وکس (رسوب) در محیط سیال، با افزایش API هر دوی این مقادارها کاهش می‌یابند.

این تغییرات با تشکیل وکس تشدید می‌شود به طوری که نسبت شیب خط (انرژی فعال سازی) بین ۱/۱ تا ۱/۲ و نسبت عرض از مبدا (ثابت رابطه آرینیوس) بین ۱/۲ تا ۱/۳ افزایش می‌یابد. نکته جالب، رفتار یکسان انرژی فعال سازی و ثابت رابطه نسبت به تشکیل وکس است که در همه ۹ نمونه، یکسان است. این مسأله احتمالاً به خلوص رسوب در اثر کاهش دما و سینتیک یکسان رسوب (پارافین‌های C20-C60) در مرحله تبلور و هسته‌زایی برمی‌گردد که با مطالعه



نمایش رابطه خطی بین درجه سنگینی و دو متغیر انرژی فعال سازی و ثابت رابطه آرینیوس برای ۹ نمونه نفت



۶ مقایسه نتایج آزمایشگاهی با مدل تجربی ارائه شده برای دو نمونه نفت سبک و سنگین

است. در این روش، با توجه به انحراف رفتار نفت خام از سیال نیوتنی، نقطه تشکیل و کس تعیین می شود. پدروسون تغییرات گرانشی نفت خام را نسبت به دما به صورت یک تابع آربنوسی تعریف می کند. با استفاده از این تعریف می توان به صورت دقیق تری انحراف نفت خام از سیال نیوتنی و به تبع آن، دمای تشکیل و کس را تعیین کرد. در این پژوهش، با مطالعه ۹ نمونه نفت مختلف با درجه سنگینی ۲۵-۴۴ API، نشان داده شد که تغییرات نمایی گرانشی نسبت به عکس دما در هر دو منطقه دارای رسوب و فاقد رسوب و کس خطی است. شیب و عرض از مبدا این خط در اثر ایجاد کریستال های و کس بین ۱/۲ تا ۱/۳ افزایش می یابد. از این تغییر می توان برای ارائه رابطه ای تجربی استفاده کرد. نتایج رابطه تجربی به دست آمده نشان دهنده خطای حداکثر ۲۰ درصدی این رابطه در تخمین گرانشی نفت خام برای هر دو نمونه نفت سبک و سنگین است.

سرعت تشکیل رسوب می تواند روشن شود.

حال با استفاده از رابطه های به دست آمده، می توان رابطه ای تجربی برای محاسبه گرانشی نفت خام نسبت به دما ارائه داد؛ در این رابطه، تعیین نقطه تشکیل رسوب و کس (WAT) و دانستن درجه سنگینی نفت (API) ضروری است:

در دماهای بالای دمای تشکیل و کس

$$\mu = 1.15e^{((-143.28 \times API + 8199.7)/T)} / e^{-0.301 \times API + 18.074}$$

و در دماهای پایین تر از دمای تشکیل و کس

$$\mu = 1.15e^{((-172.82 \times API + 9775.1)/T)} / e^{-0.3646 \times API + 22.401}$$

این رابطه تجربی بر روی دو نمونه نفت اولیه آزمایش گردید که نتایج آن در شکل ۶- آمده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود، برای هر دو نمونه نفت سبک و سنگین نتایج مدل تجربی به مقدار آزمایشگاهی نزدیک است، هر چند که مدل برای نمونه نفت سنگین بهتر جواب می دهد. نتایج مقایسه مقدار آزمایشگاهی و مدل تجربی نشان دهنده خطای حداکثری ۱۳ و ۲۰ درصد برای نفت سنگین و سبک است. دقت شود که در شکل ۶- داده های گرانشی نفت سبک و مدل آن بر روی محور دومی رسم شده است که اندازه واحد های آن یک دهم محور قائم است.

نتیجه گیری

استفاده از روش گرانشی-سنجی برای تعیین نقطه تشکیل و کس نسبت به دیگر روش های تعیین این متغیر، به واقعیت عملیاتی نزدیک تر

پانویس ها

1. Shear Stress
2. Viscosity
3. Shear Rate
4. Gel Strength
5. Yield Value
6. Electro-Magnetic Viscometer

منابع

- [1] Hongying Li, Jinjun Zhang. (2003). A generalized model for predicting non-Newtonian viscosity of waxy crudes as a function of temperature and precipitated wax. *Fuel*, 82, 1387-1397
- [2] Rønningsen HP, B. B. . Wax precipitation from North Sea crude oils. 1. Crystallization and dissolution temperature, and Newtonian and non-Newtonian flow properties. *Energy and Fuels*, 5, 895-908.
- [3] Adewusi, V. A. (1997). correlations, Prediction of wax deposition potential of hydrocarbon systems from viscosity-pressure. *Fuel*, 76 (12), 10791083-.
- [4] Pedersen SK, S. P. (1991). Wax precipitation from North Sea Crude oils. 4. Thermodynamic modeling. *Energy and Fuels*, 5, 924-32.
- [5] Reidar Barfod Schüller, Morten Tande, Trygve Almøy, Solve Sæbø, Rainer Hoffmann (2009). A New Statistical Method for Determination of Wax Appearance Temperature. *Annual Transactions Of The Nordic Rheology Society*, VOL. 17
- [6] K. Paso, H. Kallevik, and J. Sjoblom. (2009). Measurement of Wax Appearance Temperature Using Near-Infrared (NIR) Scattering. *Energy Fuels*, 23, 4988-4994.
- [7] A.M. Elsharkawy, T. A.-S. (2000). Wax deposition from Middle East crudes. *Fuel*, 79, 1047-1055