

# اثر فشار و ترکیب درصد بر توزیع اندازه کریستال‌های واکس حین تخلیه مخازن گازهای میعانی

علیرضا سلیمانی نظر<sup>۱</sup>؛ بهرام دبیر<sup>ii</sup>

## چکیده

کریستالیزاسیون و رسوب واکس در هر یک از مراحل تولید، نگهداری و انتقال نفت خام و یا دیگر فرآورده‌های نفتی واکس‌دار، معضلات متعددی را برای صنعت نفت به همراه داشته است. رفع حل این مشکلات به شناخت دقیق فرآیند کریستالیزاسیون واکس و عوامل مؤثر در آن منوط است. در این مقاله، پدیده کریستالیزاسیون واکس با به کارگیری مدل ترمودینامیکی و بیان جمعیت برای پیش‌بینی توزیع اندازه ذرات در شرایط تخلیه از مخازن گازهای میعانی همراه با مقادیری از ترکیبات سنگین واکسی مطالعه می‌شود. تغییرات توزیع اندازه ذرات واکس برحسب تابعی از زمان و تاریخچه کاهش فشار مخزن در سیستم‌های سنتزی مورد تحقیق قرار می‌گیرد. علاوه بر ماهیت، ترکیب درصد اجزا، دما و فشار سیستم، نرخ کاهش فشار نیز تأثیر بر هر یک از مراحل کریستالیزاسیون و مورفولوژی کریستال‌های واکس دارد. با کاهش فشار، بروز دو پدیده انحلال و در ادامه کریستالیزاسیون سبب رفتار برگشتی فاز جامد در سیستم می‌شود.

## کلمات کلیدی

واکس، کریستالیزاسیون، بیان جمعیت، خوشه شدن، مورفولوژی، رسوب

## *Effects of Pressure and Composition on Wax Crystal Size Distribution during the Depletion of Gas Condensate Reservoirs*

A. R. Solaimany Nazar; B. Dabir

### ABSTRACT

Wax crystallization and deposition in crude oils and petroleum products cause major difficulties in transportation lines and the storage of these fluids. Accurate knowledge of wax crystallization process and the effective parameters on it are required for minimizing these problems.

In this paper wax crystallization phenomena has been studied using population balance and an appropriate thermodynamics model during the depletion of gas condensate reservoirs. Wax crystal size distributions have been predicted as a function of time and pressure depletion history in two synthetic gas condensate mixtures. Pressure decreasing rate affects on each stages of wax crystallization. Occurrence of dissolution and crystallization phenomena causes a retrograde behavior of solid formation in the gas condensate mixtures contain heavy hydrocarbon components with pressure decreasing.

### KEYWORDS:

Wax, Crystallization, Population Balance, Aggregation, Morphology, Deposition

<sup>i</sup> استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه اصفهان، خیابان هزار جریب اصفهان: [asolaimany@eng.ui.ac.ir](mailto:asolaimany@eng.ui.ac.ir)

<sup>ii</sup> استاد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر: [drbdabir@aku.ac.ir](mailto:drbdabir@aku.ac.ir)



ترمودینامیکی روی دو سیستم سنتزی از گازهای میعانی همراه با ترکیبات سنگین واکسی ارائه می‌شود.

## ۲- بیان جمعیت

بیان جمعیت معمولاً به شکل معادلات غیرخطی انتگرال - دیفرانسیل پاره‌ای در دو و یا چند بعد است. شکل عمومی معادله بیان جمعیت به صورت زیر است:

$$\frac{d}{dt}n(z, t; v) = [\text{Accumulation}] = [\text{Inflow}] - [\text{Outflow}] + [\text{Birth}] - [\text{Death}] \quad (1)$$

این رابطه، متغیر وابسته  $n(z, t; v)dv$  عبارت از غلظت عددی ذراتی است که دارای حجمی مابین  $v$  و  $v+dv$  در موقعیت مکانی  $z$  و زمان  $t$  می‌باشد. جملات ورودی و خروجی اضافه شدن (و یا حذف) ذرات را به (از) سیستم نشان می‌دهند. جمله تولد بیانگر افزایش تعداد ذرات در اثر تشکیل هسته، رشد، انحلال، خوشه شدن و یا شکسته شدن است. به طور مشابه، جمله مرگ نیز کاهش تعداد ذرات را بر اثر رشد، انحلال، خوشه شدن و یا شکسته شدن نشان می‌دهد [۱۱]؛ بنابراین:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}n(z, t; v) = & \left[ \frac{d}{dt}n(z, t; v) \right]_{\text{Nucleation}} + \left[ \frac{d}{dt}n(z, t; v) \right]_{\text{Growth}} \\ & + \left[ \frac{d}{dt}n(z, t; v) \right]_{\text{Dissolution}} + \left[ \frac{d}{dt}n(z, t; v) \right]_{\text{Agglomeration}} \\ & + \left[ \frac{d}{dt}n(z, t; v) \right]_{\text{Breakage}} \end{aligned} \quad (2)$$

در این معادله، تغییرات  $n(z, t; v)dv$  به صورت مجموعی از مکانیزم‌های مختلف تغییر شکل ذرات بیان شده است. در مدل‌سازی از روش گسسته کردن PBE استفاده شده است. در واقع، به جای متغیر پیوسته  $n(z, t; v)$  از متغیر منقطع  $N_i$ ؛ که به معنی تعداد ذرات در محدوده اندازه  $i$  است، استفاده می‌شود.

### ۲-۱- شکل گسسته معادله تشکیل هسته

نرخ تشکیل هسته،  $B_0$ ، عبارت است از نرخ ظهور ذراتی با اندازه صفر؛ بنابراین بیان ریاضی آن به شکل زیر است، که در آن  $\delta(L)$  تابع دلتا دیراک می‌باشد:

$$B = B_0 \delta(L) \quad (3)$$

در صورتی که دامنه اندازه ذرات به تعداد کافی محدوده‌های ذرات گسسته شود در این صورت این امکان وجود دارد که تشکیل هسته را به اندازه کوچک‌ترین محدوده

روش‌های مستقیم برای کنترل رسوب واکس در شرایط عملیاتی، شامل حذف مکانیکی یا واکس‌روب‌ها، اعمال حرارت در خطوط لوله و کنترل به وسیله مواد شیمیایی مانند بازدارنده‌ها از تشکیل رسوب واکس می‌باشند. معمولاً تلفیقی از روش‌های شیمیایی و مکانیکی به کار گرفته می‌شود. در فرآیند کریستالیزاسیون واکس در نفت خام واکس‌دار و یا دیگر محصولات نفتی، سه پدیده مهم نقش دارند: تشکیل هسته، رشد و خوشه شدن ذرات. اصلاح‌کننده‌های گوناگون کریستال واکس، تأثیرات خاص خود را بر هر یک از مراحل مختلف کریستالیزاسیون دارند. علاوه بر قوانین بقای جرم و انرژی، قانون بقای تعداد کریستال‌ها این امکان را فراهم می‌سازد که رفتار یک سیستم کریستالیزاسیون را توصیف کرد. بیان جمعیت بیان ریاضی قانون بقای تعداد ذرات است. این بیان، شامل سینتیک تشکیل هسته، رشد و همچنین فرآیندهای تولد و مرگ است. روش‌های متعددی برای حل معادله بیان جمعیت (PBE) ارائه شده‌اند [۲]-[۵]، [۷]، [۹]-[۱۱]، [۱۳]-[۱۷]، [۲۱]-[۲۴]. بیشتر این راه‌حل‌ها روش‌های عددی است که مستقیماً PBE پیوسته را حل می‌کنند. در این مقاله، کریستالیزاسیون واکس در مخلوط‌های گازهای میعانی-میعانات گازی در شرایط تخلیه مخزن با بکارگیری تکنیک گسسته کردن PBE بررسی خواهد شد. بررسی فرآیند کریستالیزاسیون واکس در مخلوط‌های نفتی در شرایط ناپیوسته را قبلاً نوی‌سندگان مقاله ارائه کرده‌اند [۱]. مدل‌های ترمودینامیکی پیشرفته موجود تنها قادرند نقطه ظهور و محتوای واکس یک مخلوط نفتی را در شرایط تعادل پیش‌بینی کنند. مدل‌های بیان جمعیت نیز بیشتر در شرایطی به دور از مباحثی همچون تعادلات ترمودینامیکی و تنها برای مخلوط‌های ساده بکار گرفته شده‌اند. پیش‌بینی توزیع اندازه ذرات در مدل‌سازی انسداد خلل و فرج سنگ‌های مخازن نفتی به وسیله ذرات جامد واکسی با اندازه‌های متفاوت، انتخاب مناسب ترکیبات ممانعت‌کننده از تشکیل رسوبات با اندازه ذرات بزرگ و یا کنترل پدیده رسوب و همچنین موضوع رئولوژی سیالات نفتی همراه با ترکیبات سنگین، اهمیت بالایی دارد. در این مقاله به تلفیق مدل ترمودینامیکی و بیان جمعیت برای پیش‌بینی توزیع اندازه کریستال‌های واکس در مخلوط‌های چندجزئی و پیچیده نفتی توجه شده است. در این مقاله، مدل‌سازی ریاضی پیش‌بینی توزیع اندازه کریستال‌های واکس و بررسی اثر فشار و ترکیب درصد بر مورفولوژی کریستال‌های واکس صورت می‌گیرد. نتایج اجرای مدل نهایی با استفاده از نتایج

اختصاص داد؛ بنابراین شکل گسسته معادله تشکیل هسته به قرار زیر خواهد شد [۱۲]:

$$\frac{dN_1}{dt} = B_0 \quad (4)$$

## ۲-۲- شکل گسسته معادله رشد ذرات

یکی از معادلات گسسته شده برای توصیف رشد ذرات در یک پدیده کریستالیزاسیون به صورت رابطه زیر پیشنهاد شده است [۱۲]:

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{2G}{(1+r_i)S_i} \left( \frac{r_i}{r_i^2-1} N_{i-1} + N_i - \frac{r_i}{r_i^2-1} N_{i+1} \right) \quad (5)$$

این رابطه مقادیر مومنت صفر تا دو را ارضا می‌کند.  $G$ ، بیانگر نرخ رشد ذرات،  $r_i$  نشانگر نسبت حد بالا به حد پایین اندازه ذرات در یک محدوده از اندازه ذرات است:

$$r_i = \frac{S_{i+1}}{S_i} \quad (6)$$

## ۲-۳- شکل گسسته معادله خوشه شدن ذرات

معادله خوشه شدن ذرات بر پایه حجم ذرات در یک سیستم ناپیوسته به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{\partial n(v)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v a(v-\varepsilon, \varepsilon) n(v-\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon - n(v) \int_0^v a(v, \varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon \quad (7)$$

$a(v, \varepsilon)$  کرنل ترکیب دو ذره با حجم‌های  $v$  و  $\varepsilon$  در فرآیند خوشه‌ای شدن است. در این تحقیق، یکی از برجسته‌ترین روش‌های گسسته کردن معادله خوشه شدن استفاده شده است [۱۰].

## ۲-۴- محاسبه نرخ هسته‌سازی

در این تحقیق، فرض شده است که هسته‌سازی ثانویه در مقایسه با هسته‌سازی اولیه ناچیز باشد و محلولی که در آن هسته‌سازی رخ می‌دهد عاری از هرگونه ناخالصی است؛ بنابراین هسته‌سازی اولیه نیز یکنواخت می‌باشد. در فرآیند هسته‌سازی یکنواخت، نرخ مؤثر هسته‌سازی [۶] برای تشکیل کریستال‌های واکس در نتیجه تغییر فاز جزء نرمال پارافین از توده مایع به فاز کریستال به صورت زیر بیان می‌شود:

$$J = A \exp \left( - \frac{f \pi \sigma^3 v_m^2}{k_B^3 T^3 (\ln S_x)^2} \right) \quad (8)$$

$k_B$  ثابت بولتزمن،  $f$  ضریب شکلی کریستال،  $\sigma$  کشش سطحی بین کریستال و محلول نفتی،  $v_m$  حجم مولی و  $S_x$  فوق‌اشباعی است. ضریب شکلی کریستال برای هسته‌های کروی شکل برابر

۱۶/۳ می‌باشد و فرض شده است برای هسته‌های اولیه واکس این فرض صادق باشد. فوق‌اشباعی محلول به قرار زیر تعریف می‌شود:

$$S_x = \frac{C}{C^c} \quad (9)$$

$C$ ، غلظت مولی واکس محلول در شرایط ترمودینامیکی سیستم و  $C^c$ ، غلظت مولی واکس در شرایط تعادل (کریستالیزاسیون) است.

## ۲-۵- محاسبه نرخ رشد

رشد کریستالی ترکیبی از دو مکانیزم است [۱۹]:

۱- انتقال جرم مولکول حل شونده به طرف سطح کریستال؛

۲- الحاق مولکول حل شونده به سطح کریستال و رشد کریستال.

نرخ رشد کریستال،  $F_i$ ، به صورت  $F_i = k_c (C - C^*)^j$  بیان می‌شود.  $k_c$  و  $j$  پارامترهای سینتیکی رشد کریستال هستند.  $C^*$  غلظت اشباع مولکول حل شونده و  $C_c$ ، غلظت مولکول‌های حل شونده در سطح مابین کریستال و محلول است. در شرایطی که نفوذ، کنترل‌کننده رشد باشد  $j = 1$  است [۱۵].

نرخ انتقال جرم مولکول‌های حل شونده در لایه فیلمی،  $F_i$ ، را می‌توان به شکل  $F_i = k_d (C - C_c)$  نوشت.  $C$ ، غلظت حل شونده در توده محلول و  $k_d$  ضریب انتقال جرم است.

در شرایط پایا:  $F = F_i = F_r$ ، نرخ رشد بر حسب تابعی از  $F$  می‌تواند بیان شود؛ چرا که جرم منتقل شده سبب افزایش جرم کریستال می‌شود؛ بنابراین نرخ رشد از رابطه زیر به دست خواهد آمد:

$$G = \frac{dL}{dt} = \frac{\phi_s M_s k_c}{3 \rho_s \phi_v} \eta_r (C - C^*)^j \quad (10)$$

در این رابطه  $\phi_s$  عامل شکلی سطحی و ضریب مؤثر  $\eta_r$  در مرجع [۱۹] به صورت رابطه زیر داده شده است:

$$\left[ \frac{k_c}{k_d} (C - C^*)^{j-1} \right] \eta_r + \eta_r^{1/j} - 1 = 0 \quad (11)$$

در شرایطی که سرعت اختلاط سیال به دلیل حرکت بسیار آرام در شرایط مخزن ناچیز در نظر گرفته شود می‌توان فرض کرد مکانیزم نفوذ مولکولی حاکم و عدد شرودر برابر دو است. در صورت وقوع پدیده انحلال در سیستم با توجه به این که مقدار فوق‌اشباعی منفی محاسبه می‌شود؛ بنابراین مقادیر رشد منفی نیز نشان دهنده حل شدن ذرات جامد موجود در مخلوط خواهد بود. با کاهش فشار سیستم در هر زمان، اختلاف غلظت محتوای واکس موجود به استثنای فاز جامد با شرایط غلظت

تعدالی در مرحله زمانی قبل به عنوان فوق اشباعیت مخلوط در نظر گرفته می‌شود.

#### ۶-۲- محاسبه نرخ خوشه شدن

در این مدل‌سازی، کرنل خطی با ضریبی متناسب با توان درجه اول فوق‌اشباعی سیستم برای محاسبه نرخ خوشه شدن به صورت زیر پیشنهاد می‌شود:

$$a_{i,j} = a_0(\bar{v}_i + \bar{v}_j)(C - C^*) \quad (12)$$

#### ۷-۲- بیان جرم

غلظت ذرات جامد بر واحد حجم محلول از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$C_s(t) = \frac{\rho}{M_s} \phi_v \sum_{i=1}^{i=N} S_i^3 N_i(t) \quad (13)$$

$\rho$ ، دانسیته محلول برحسب  $(\text{kg m}^{-3})$  و  $\phi_v$  عامل شکلی حجمی هستند. جرم واکس موجود در محلول عبارت است از تفاوت جرم اولیه از جرم واکسی که به صورت جامد در محلول ظاهر شده است:

$$C = C_0 - \frac{C_s}{1 - \frac{M_s}{\rho_s} C_s} \quad (14)$$

دانسیته جرمی  $(\text{kg m}^{-3})$  نرمال آلکان‌های جامد از هگزا دکان تا هگزا تری اکتان بر حسب تابعی از وزن مولکولی آنها به صورت رابطه زیر پیشنهاد شده است [۱۲]:

$$\rho_i^j = 836.93317 + 0.01446Mw_i - 1.56856 \times 10^4 / Mw_i \quad (15)$$

#### ۳- مدل ترمودینامیکی

یکی از مدل‌های پیشگو در پیش‌بینی پدیده رسوب واکس مدل ترمودینامیکی فاز جامد چندگانه است [۱۸]، [۲۵]. مدل اخیر برای بررسی رفتار فازی مخلوط‌های گازهای میعانی توسعه داده شده‌اند [۲۰] و در این تحقیق، از این مدل ترمودینامیکی برای محاسبات تعادلات فازی استفاده شده است [۲].

تحت فرآیند کریستالیزاسیون سریع شرایط غیرتعادلی حاکم است و با افزایش نرخ سرمایش فاصله بیشتری تا شرایط تعادلی ایجاد می‌شود. اثر شرایط غیرتعادلی در مدل‌سازی را به صورت مدل‌های خطی در تغییرات دماهای اشباع و ابری شدن مخلوط واکس‌دار برحسب نرخ سرمایش قبلاً مورد توجه قرار گرفته است [۱]، [۸]. شرایط دمایی مخزن معمولاً تغییرات ناچیزی دارد و در شرایط تولید، فشار مخزن کاهش می‌یابد. اثر تغییرات فشار در بروز شرایط غیرتعادلی در مدل‌سازی را به

صورت مدل‌های خطی مشابه در تغییرات فشارهای اشباع و ابری شدن مخلوط واکس‌دار برحسب نرخ کاهش فشار مورد توجه قرار می‌دهیم:

$$P_b^{sat} = P^{sat} + c_1 b \quad (16)$$

$$P_b^c = P^c - c_2 b \quad (17)$$

در این روابط،  $P^{sat}$  و  $P^c$  به ترتیب فشارهای اشباع و کریستالیزاسیون محلول در شرایط تعادل (با نرخ کاهش فشار بی‌نهایت کوچک) است و پارامترهای فوق با اندیس  $b$  مقادیر همان فشارها در شرایط سیستم، با نرخ کاهش فشار برابر با  $b$  است. ثوابت  $c_1$  و  $c_2$  برای هر مخلوط می‌بایست به صورت تجربی اندازه‌گیری شود. فرض بر این است که این دو رابطه در هر محدوده تغییرات فشار مورد مطالعه صادق باشد.

#### ۴- مراحل محاسباتی

سیستم معادلات دیفرانسیل با استفاده از روش Runge-Kutta درجه چهار حل شده‌اند. شرایط اولیه تعداد ذرات،  $N_i$ ، محاسبه مقادیر  $dN_i / dt$  برحسب  $(N_1, N_2 \dots N_N)$  موارد مورد نیاز برای حل معادلات هستند.

#### ۵- مطالعه کریستالیزاسیون مخلوط‌های سنتزی

##### گازهای میعانی - میعانات گازی

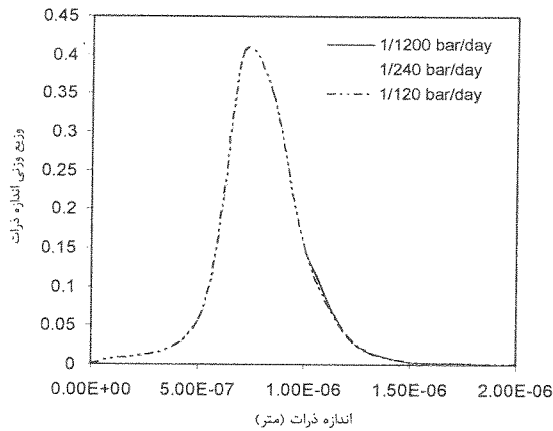
در تحقیق حاضر اثر تغییر شرایط عملیاتی نظیر دما، فشار، ترکیب درصد و تاریخچه کاهش فشار بر توزیع اندازه ذرات و میزان رسوبات جامد تشکیل شده بر دو سیستم سنتزی گازی-میعانات گازی همراه با ترکیبات سنگین واکسی بررسی شده است [۲۰]. ترکیب درصد اجزای این سیستم‌ها در جدول (۱) آمده است. مقادیر پارامترهای استفاده شده در مدل‌سازی در جدول (۲) لیست شده‌اند.

جدول (۱): ترکیب درصد مولی گازهای میعانی سنتزی [۲۰]		
مدل هسته‌سازی	$\sigma = 8E-5$ , $\nu m = 295E-20$ , $A = 2E10$	
مدل خوشه شدن	$r = 1/\sqrt{v}$ , $a_0 = 100$	
مدل رشد	$kc = 7E-7$ , $z = 1$	
مدل فشار اشباع و کریستالیزاسیون	$c_1 = 1/\sqrt{v}$ , $c_2 = 0.05$	
جدول (۲): مقادیر پارامترهای ورودی به مدل [۱]		
اجزاء	نمونه یک (SHF3)	نمونه دو (SHF4)
C1	76/3	75/6
C2	11/4	11/2
nC4	4/9	4/9
C7H8	2/0	2/0
nC8	2/7	2/7
nC16	2/2	2/2
nC36	0/4	1/2

## ۶- بحث و تفسیر نتایج

تشکیل کریستال‌های واکسی پدیده‌ای ترمودینامیکی است. عوامل مختلفی نظیر دما، فشار و ترکیب درصد اجزای مخلوط بر این پدیده تأثیر گذار هستند. مورفولوژی کریستال‌های تشکیل شده به نرخ کاهش دما و یا فشار وابسته است. نتایج حاصل از اجرای مدل در نمونه یک، در دماهای ۳۲۰ K و ۳۲۶ K و برای نمونه دو، در دمای ۳۳۰ K تحت بررسی و بحث قرار گرفته است. نظر به عدم وجود اطلاعات تجربی توزیع اندازه ذرات ترکیبات سنگین نفتی در مخلوط‌های گازی-میعانات گازی در منابع علمی مطالعات انجام شده به صورت بررسی پارامتری ارائه شده‌اند. ارزیابی تجربی مقادیر فازی و همچنین توزیع اندازه ذرات در شرایط فشار بالا و در مخلوط‌های نفتی مستلزم به کارگیری تجهیزات آزمایشگاهی ویژه نظیر سل PVT و دستگاه آنالیز ذرات مناسب در این شرایط است.

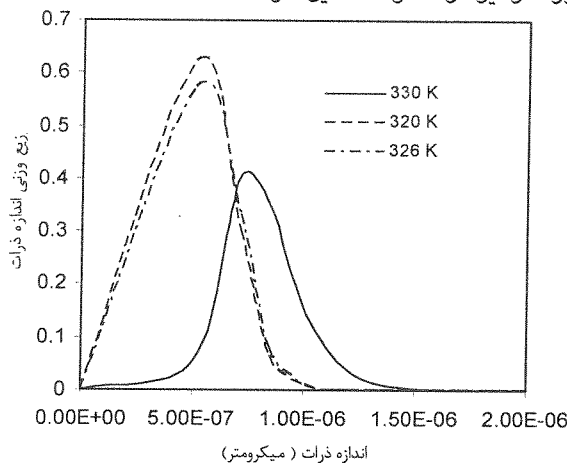
شکل‌های (۱) و (۲) توزیع وزنی اندازه کریستال‌های واکسی و تشکیل شده را در فشار ۳۰۰ bar برای نمونه‌های یک و دو در دماهای اشاره شده نشان می‌دهند که از فشار ۳۳۰ bar با نرخ‌های ۱/۱۲۰۰، ۱/۵۰۰، ۱/۲۴۰ و ۱/۱۲۰ bar/day کاهش فشار داشته‌اند. این تغییرات گوسی شکل هستند. نتایج نشان می‌دهند که نرخ‌های کاهش فشار مختلف بر دو نمونه تأثیر قابل توجهی بر توزیع اندازه ذرات ندارند و نمودارها تقریباً بر یکدیگر منطبق‌اند. فشار، نسبت به دما تأثیر به مراتب کمتری از جهت مقدار رسوب واکسی تشکیل شده دارد.



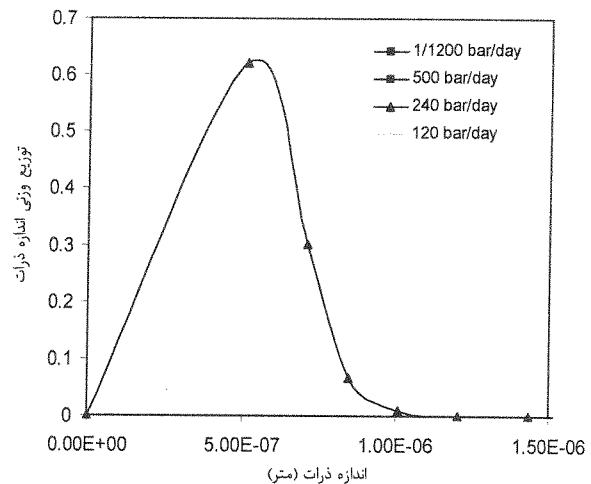
شکل (۲): توزیع وزنی اندازه کریستال‌های واکسی در نرخ‌های کاهش فشار متفاوت برای نمونه دو در دمای ۳۳۰ K

شکل (۳)، توزیع وزنی اندازه کریستال‌های واکسی را برای دو نمونه و سه دمای مذکور در فشار ۳۰۰ bar و نرخ کاهش فشار ۱/۲۴۰ bar/day را برای بررسی اثر دما بر توزیع اندازه ذرات نشان می‌دهد. با افزایش دما در نمونه یک، مقدار ماکزیمم توزیع اندازه ذرات به طرف ذرات با اندازه‌های بزرگ‌تر جابجا می‌شود. نظر به محتوای واکسی بالاتر نمونه دو، توزیع ذرات درشت‌تر در مقایسه با نمونه یک در شکل دیده می‌شود.

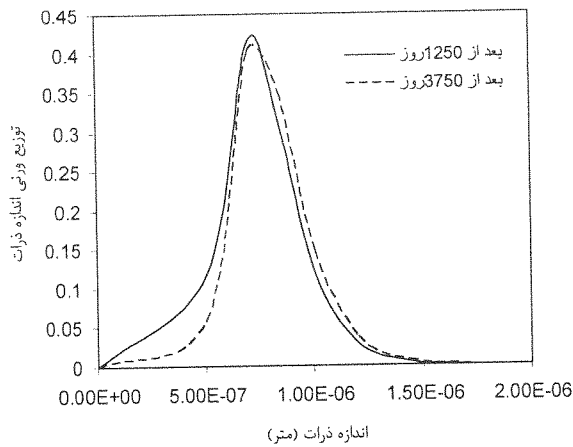
شکل (۴)، تغییرات تعداد اندازه کریستال‌های واکسی در فشار ۳۰۰ bar و نرخ کاهش فشار ۱/۲۴۰ bar/day را برای دو نمونه نشان می‌دهد. با افزایش دما، تعداد ذرات در اندازه‌های مختلف کاهش می‌یابد. انحلال پذیری کریستال‌های خارج از محلول با افزایش دما بیشتر می‌شود. در دمای ۳۳۰ K به دلیل بالاتر بودن محتوای واکسی موجود در مخلوط، ذرات با اندازه‌های بزرگ‌تر نیز در مخلوط تشکیل خواهند شد.



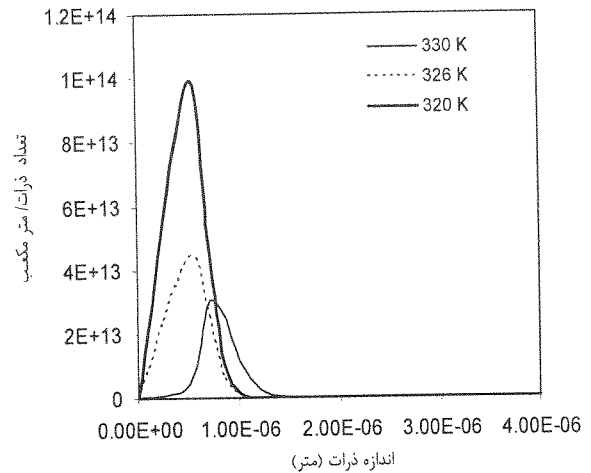
شکل (۳): مقایسه توزیع وزنی اندازه کریستال‌های واکسی در نرخ کاهش فشار ۱/۲۴۰ bar/day برای نمونه یک در دماهای ۳۲۰ K، ۳۲۶ K و نمونه دو در دمای ۳۳۰ K



شکل (۱): توزیع وزنی اندازه کریستال‌های واکسی در نرخ‌های کاهش فشار متفاوت برای نمونه یک در دمای ۳۲۰ K

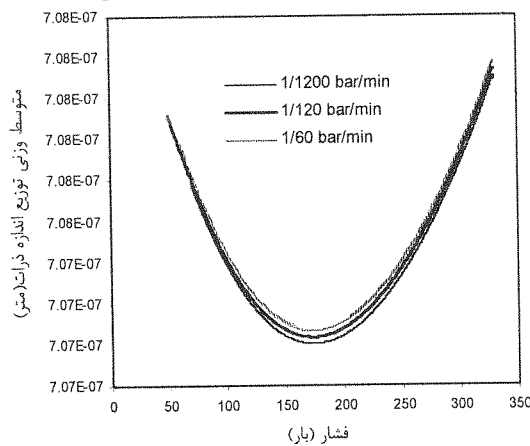


شکل (۶): تغییرات توزیع وزنی اندازه ذرات با گذشت زمان برای نمونه دو در شرایط تثبیت شده  $۳۰\text{ bar}$ ،  $۳۰\text{ K}$  پس از کاهش فشار با نرخ  $۱/۲۴۰\text{ bar/day}$



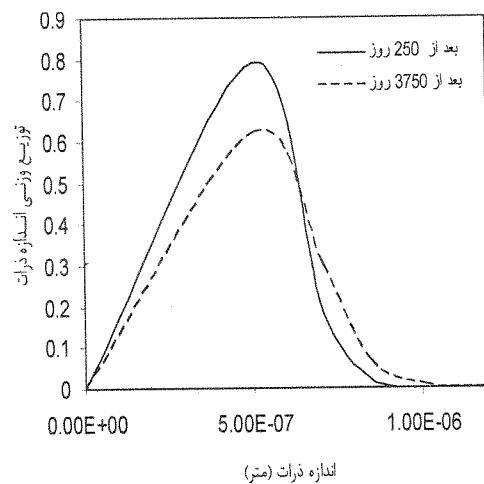
شکل (۴): مقایسه تغییرات تعداد کریستال‌های واکس در نرخ کاهش فشار  $۱/۲۴۰\text{ bar/day}$  برای نمونه یک در دماهای  $۳۲۰\text{ K}$ ،  $۳۲۶\text{ K}$  و  $۳۳۰\text{ K}$  در دمای  $۳۳۰\text{ K}$

نحوه تغییرات متوسط وزنی توزیع اندازه ذرات در فشارهای مختلف و تاریخچه‌های کاهش فشار متفاوت برای دو نمونه در شکل‌های (۷) و (۸) نشان داده شده‌اند. توزیع اندازه ذرات در شرایط فشار  $۳۳۰\text{ bar}$  برابر با مقادیر تعادلی آن است و بنابراین، فرض شده است فشار مخلوط از فشار  $۳۳۰\text{ bar}$  با نرخ‌های کاهش فشار متفاوت کاهش یافته است. با کاهش فشار متوسط وزنی، اندازه ذرات تا محدوده‌ای از تغییرات فشار کاهش می‌یابد و سپس روندی افزایشی دارد. همچنین با افزایش مقدار نرخ کاهش فشار، متوسط وزنی اندازه ذرات نیز افزایش می‌یابد. در محدوده اولیه کاهش فشار، کریستال‌های اولیه موجود در مخلوط شروع به انحلال می‌کنند. با افزایش نرخ کاهش فشار، سرعت انحلال کاهش و در نتیجه سرعت رشد و خوشه شدن؛ که تابع مستقیمی از فوق‌اشباعی در نظر گرفته شده‌اند، افزایش می‌یابد؛ و بنابراین، متوسط اندازه ذرات افزایش می‌یابد.

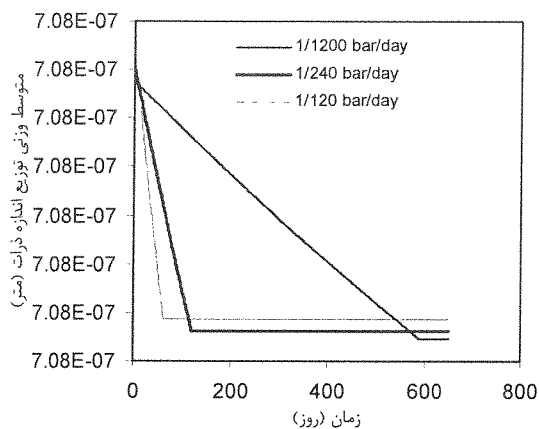


شکل (۷): تغییرات متوسط وزنی اندازه ذرات بر حسب فشار و نرخ کاهش فشار برای نمونه یک در دمای  $۳۲۰\text{ K}$

شکل‌های (۵) و (۶) اثر زمان بر تغییرات توزیع اندازه ذرات را در فشار  $۳۰\text{ bar}$ ، نرخ کاهش فشار  $۱/۲۴۰\text{ bar/day}$  و دو زمان  $۲۵۰$  و  $۳۷۵۰$  روز نشان می‌دهد. با افزایش زمان توزیع اندازه ذرات به طرف ذرات با اندازه بزرگ‌تر جابجا می‌شود. تغییر اندازه ذرات بر اثر رشد و خوشه شدن آنهاست. در زمان‌های طولانی، توزیع اندازه ذرات، تغییراتی نخواهد داشت و به مقدار ثابتی میل می‌کند.

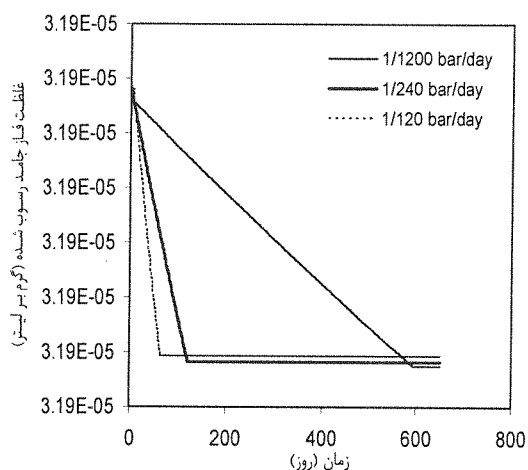


شکل (۵): تغییرات توزیع وزنی اندازه ذرات با گذشت زمان برای نمونه یک در شرایط تثبیت شده  $۳۲۰\text{ K}$ ،  $۳۰\text{ bar}$  پس از کاهش فشار با نرخ  $۱/۲۴۰\text{ bar/day}$

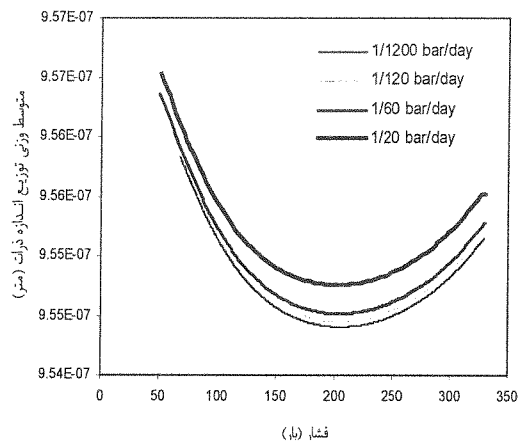


شکل (۱۰): تغییرات متوسط وزنی اندازه ذرات بر حسب زمان و نرخ کاهش فشار برای نمونه یک در دمای ۳۲۰ K

تغییرات غلظت فاز جامد رسوب شده متناظر با متوسط اندازه ذرات کریستال‌های جامد تشکیل شده در مخلوط در شرایط شکل (۱۰) در شکل (۱۱) آمده است. آهنگ تغییرات مشابه یکدیگر هستند. نتایج نشان می‌دهند غلظت فاز جامد رسوب شده بر حسب زمان، در اثر کاهش فشار از فشار بالا تا رسیدن به فشار عملیات، روندی نزولی داشته و در صورت عدم تغییرات بیشتر فشار و تثبیت آن وضعیت ترمودینامیکی سیستم به حالت تعادل می‌رسد. میزان رسوب و متوسط اندازه ذرات تا قبل از وضعیت تعادلی در حال تغییر است و در شرایط تعادلی و پس از آن در مقدار ثابتی باقی می‌ماند. کاهش فشار تا فشار نهایی سیستم در ناحیه کاهش میزان رسوب در پوش فازی مخلوط است که با مدل ترمودینامیکی پیش‌بینی شده است.



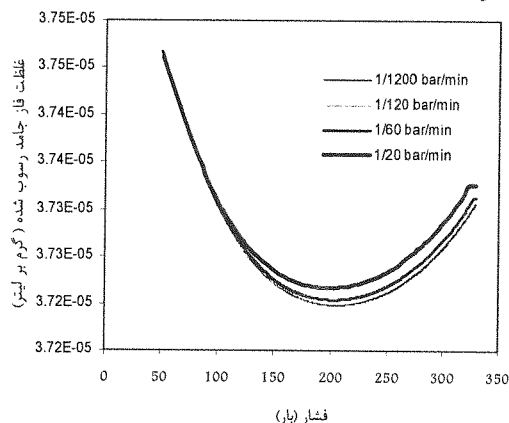
شکل (۱۱): تغییرات غلظت فاز جامد رسوب بر حسب زمان و نرخ کاهش فشار برای نمونه یک در دمای ۳۲۰ K



شکل (۸): تغییرات متوسط وزنی اندازه ذرات بر حسب فشار و نرخ کاهش فشار برای نمونه دو در دمای ۳۳۰ K

تغییرات مقادیر رسوب متناظر با متوسط اندازه ذرات برای نمونه دو، تحت ۳۳۰ K در شکل (۹) آمده است. روند این نمودار مشابه با تغییرات متوسط اندازه ذرات است. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهند تأثیر پارامتر نرخ کاهش فشار بر روند تغییرات اندازه ذرات و رسوب تشکیل شده چندان محسوس نیست. تأثیر این پارامتر در وضعیتی که تغییر مکانیزم از انحلال به رشد صورت می‌گیرد قابل ملاحظه‌تر است.

شکل (۱۰)، تغییرات متوسط وزنی توزیع اندازه ذرات واکس را بر حسب زمان در شرایط ۳۲۰ K و فشار ۲۰۰ bar برای نمونه یک نشان می‌دهد. اثر سرعت کاهش فشار بر توزیع اندازه ذرات بخوبی قابل مشاهده است. متوسط وزنی اندازه ذرات به دلیل انحلال با گذشت زمان روندی کاهشی دارند و در نهایت به مقادیر حدی در شرایط تعادل ترمودینامیکی میل می‌کند. با افزایش نرخ کاهش فشار متوسط اندازه ذرات در زمان کوتاه‌تری به مقادیر تعادلی خود می‌رسد. به عبارت دیگر، هر مقدار نرخ کاهش فشار بیشتر باشد سرعت انحلال پذیری نیز بیشتر است.



شکل (۹): تغییرات غلظت فاز جامد رسوب شده بر حسب فشار و نرخ کاهش فشار برای نمونه دو در دمای ۳۳۰ K

اصلی در کریستالیزاسیون ترکیبات واکسی است که مؤثرتر از فشار می‌باشند. در مدل پیشنهادی اثر نرخ کاهش فشار بر توزیع اندازه ذرات و میزان رسوب را تشکیل شده پیش‌بینی کرده و نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که تأثیر این پارامتر قابل ملاحظه نیست. تغییر مقادیر متوسط اندازه ذرات با زمان در اثر تغییر پیوسته شرایط ترمودینامیکی مانند فشار تا رسیدن به وضعیت تثبیت شده نهایی، نشان دهنده سینتیک رشد و یا انحلال تا برقراری شرایط حدی تعادلی است.

### ۸- تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از نتایج طرح تحقیقاتی به شماره قرارداد ۸۲۰۵۱۸ دانشگاه اصفهان است. بدین وسیله از حوزه تحقیقات و فناوری دانشگاه اصفهان به خاطر حمایت‌های مالی و همچنین همکاری‌های به عمل آمده در این تحقیق، تشکر و قدردانی می‌شود.

در این تحقیق، اثر دما، فشار، تاریخچه کاهش فشار و ترکیب درصد اجزای هیدروکربنی در مخلوط‌های گازی-میعانات گازی همراه با مقادیری از ترکیبات سنگین واکس، بر توزیع اندازه ذرات جامد تشکیل شده در مخلوط، مطالعه نظری شد. تلفیق مدل ترمودینامیکی و بیلان جمعیت برای پیش‌بینی فرآیند کریستالیزاسیون غیر تعادلی واکس ارائه شد. بیلان جمعیت برای پیش‌بینی توزیع اندازه کریستال‌های واکس تشکیل شده در کریستالیزاسیون ترکیبات واکسی موجود در مخلوط‌های گازی-میعانات گازی به کار گرفته شد. نتایج حاصل از مدل‌سازی بر روی دو نمونه سنتزی از مخلوط‌های گازی-میعانات گازی تحت بررسی پارامتری قرار گرفت. ظهور ترکیبات جامد واکس در این مخلوط‌ها رفتار برگشت فازی دارد؛ به عبارت دیگر، پدیده‌های انحلال و کریستالیزاسیون ذرات جامد در اثر تغییر شرایط عملیاتی بخوبی به وسیله مدل پیش‌بینی می‌شوند. دما و تغییرات دمایی عامل و نیروی محرکه

### ۹- مراجع

- [۹] Hill, P. J.; Ng, K. M.; "New Discretization Procedure for the Breakage Equation", *AIChE J.*, 41, 1204, 1995.
- [۱۰] Hill, P. J.; Ng, K. M.; "New Discretization Procedure for the Agglomeration Equation", *AIChE Journal*, 42, 3, 727-741, 1996.
- [۱۱] Hill, P. J.; Ng, K. M.; "Simulation of Solids Processes Accounting for Particle Size Distribution", *AIChE J.* 43, 3, 715, 1997.
- [۱۲] Himran, S.; Suwono, A.; Mansoori, G. A.; "Characterization of Alkanes and Paraffin Waxes for Application as Phase Change Energy Storage Medium", *Energy Sources*, 16, 1, 117, 1994.
- [۱۳] Hounslow, M. J.; Ryall, R. L.; Marshall, V. R.; "A Discretized Population Balance for Nucleation, Growth, and Aggregation", *AIChE Journal*, 34, 11, 1821, 1988.
- [۱۴] Hulbert, H. M.; Katz, S.; "Some Problems in Particle Technology. A Statistical Mechanical Formulation", *Chem. Eng. Sci.*, 19, 555, 1964.
- [۱۵] Jones, A. G., Hostomsky, J., and Wachi, S., "Modeling and Analysis of Particle Formation during Agglomerative Crystal Precipitation Processes", *Chem. Eng. Comm.*, 146, 105-130, 1996.
- [۱۶] Kumer, S.; Ramkrishna, D.; "On the Solution of Population Balance Equations by Discretization-I. A Fixed Pivot Technique", *Chem. Eng. Sci.*, 51, 1311, 1996.
- [۱۷] Kumer, S.; Ramkrishna, D.; "On the Solution of Population Balance Equations by Discretization-II. A Moving Pivot Technique", *Chem. Eng. Sci.*, 51, 1333, 1996.
- [۱] سلیمانی نظر علیرضا، دبیر بهرام؛ "شبه سازی کریستالیزاسیون و تشکیل فاز جامد در مخلوط‌های واکس‌دار نفتی در فرآیند ناپیوسته: اثر تاریخچه حرارتی بر مورفولوژی کریستال‌های واکس"، *مجله علمی و پژوهشی امیرکبیر*، شماره ج-۵۴، ص ۵۱۸ تا ۱۳۸۲.
- [۲] سلیمانی نظر، علیرضا؛ "اثر فشار و ترکیب درصد بر روی توزیع اندازه کریستال‌های واکس حین تخلیه مخازن گازهای میعانی"، *طرح تحقیقاتی شماره ۸۲۰۵۱۸*، حوزه تحقیقات و فناوری دانشگاه اصفهان، اصفهان، ۱۳۸۴.
- [۳] Calabrese, R. V.; Wang, M. H.; Zhang, N.; Gentry, J. W.; "Simulation and Analysis of Breakage Phenomena", *Trans. Ind. Chem. Eng., Part A*, 70, 189, 1992.
- [۴] Cohen, E. R.; Vaughan, E. U.; "Approximation Solution of the Equation for Aerosol Agglomeration", *J. Colloid Interface Sci.*, 35, 612, 1971.
- [۵] Davis, H. T.; "On the Statistics of Randomly Broken Objects", *Chem. Eng. Sci.*, 44, 1799, 1989.
- [۶] Elwell, D.; Scheel, H. J.; *Crystal Growth from High Temperature Solutions*, Academic Press, London, 1975.
- [۷] Gelbard, F.; Tambour, Y.; Seinfeld, J. H.; "Sectional Representations for Simulating Aerosol Dynamics", *J. Colloid Interface Sci.*, 76, 541, 1980.
- [۸] Hennessy, A. J., Neville, A., Roberts, K. J., "Nucleation and Growth of Wax Crystals in the Presence of Additives", 3rd World Congress on Particle Technology, Brighton, UK, July 1998.



- Ramkrishna, D.; "Solution of Population Balance Equations", Chem. Eng. Sci., 26, 1134, 1971. [۲۲]
- Ramabhadran, T. E.; Seinfeld, J. H.; "Self-Preserving Theory of Particulate Systems", Chem. Eng. Sci., 30, 1019, 1975. [۲۳]
- Shah, B. H.; Ramkrishna, D.; Borwanker, J. D.; "Simulation of Particulate Systems Using the Concept of the Interval of Quiescence", AIChE J., 23, 897, 1977. [۲۴]
- Solaimany Nazar, A. R.; Dabir, B.; Islam, M. R.; "A Multi-Solid Phase Thermodynamic Model for Predicting Wax Precipitation in Petroleum Mixtures", Energy Sources, 27, 173, 2005. [۲۵]
- Lira-Galeana, C.; Firoozabadi, A.; Prausnitz, J. M.; "Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures", AIChE J., 42, 1, 239, 1996. [۱۸]
- Marchal, P.; David, R.; Klein, J. P.; Villermaux, J.; "Crystallization and Precipitation Engineering-I. An Efficient Method for Solving Population Balance in Crystallization with Agglomeration", Chem. Eng. Sci., 43, 1, 59, 1988. [۱۹]
- Nichita, dan V.; Goual, L.; Firoozabadi, A.; "Wax Precipitation in Gas Condensate Mixtures", SPE Production & Facilities, 250, Nov. 2001. [۲۰]
- Ramabhadran, T. E.; Peterson, T. W.; Seinfeld, J. H.; "Dynamics of Aerosol Coagulation and Condensation", AIChE J., 22, 840, 1976. [۲۱]

۱۰- زیر نویس

\ Population Balance Equation