

بررسی تبلور ترکیب‌های پارافینی در جریان نفت مدل در لوله سرد

شهرام مسعودی، محسن وفایی سفتی*⁺، حمیدرضا جعفری

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

چکیده: انتقال نفت و اکس دار از نقاط سرد سبب کاهش حلالیت ترکیبات پارافینی در نفت و رسوب آنها بر دیواره لوله می‌شود. با بررسی ساختار رسوب، می‌توان فرایند سخت شدن رسوب را بررسی نمود. بررسی ساختار رسوب در لوله نشان داد که بلورها با رشد لایه رسوب، از ساختار صفحه‌ای به ناقص و گویچه‌ای تغییر شکل می‌یابد. با مشاهده‌های انجام شده نسبت ابعادی بلورها در معادله پیش بینی نفوذپذیری رسوب تصحیح شد.

واژه‌های کلیدی: تبلور، ساختار رسوب، پارافین، واکس، سخت شدن رسوب.

KEY WORDS: Crystallization, Deposit structure, Paraffin, Wax, Hadening.

مقدمه

در انتقال نفت خام از محیط‌های سرد، ترکیب‌های پارافینی روی دیواره لوله متبلور شده و رسوب واکس را تشکیل می‌دهند. باگذشت زمان ضخامت رسوب افزایش می‌یابد و به دنبال آن دمای سطح مشترک رسوب افزایش می‌یابد. به این ترتیب حلالیت ترکیبات پارافینی افزایش یافته و سرانجام رشد و تشکیل رسوب متوقف می‌شود [۱]. مقدار واکس جامد در رسوب می‌تواند از ۵ تا ۵۰ درصد تغییر کند که سبب تشکیل رسوبی به شکل ژل تا رسوب سخت شود [۲، ۳]. فرایند سخت شدن رسوب توسط سینگ [۳] در دستگاه حلقه جریانی بررسی شد. او پدیده سخت شدن رسوب را با نفوذ ترکیب‌های پارافینی به داخل رسوب تشریح نمود. او نسبت ابعادی بلور (نسبت نصف طول به ضخامت یک بلور صفحه‌ای پارافینی) را به‌عنوان پارامتر مؤثر در پیش‌بینی نفوذپذیری رسوب در نظر گرفت [۳ - ۱]. سینگ [۳] فرض نمود که تمام بلورهای موجود در رسوب به صورت صفحه‌ای هستند. در داده‌های ورودی مدل او نسبت ابعادی بلورها مقدارهای بسیار بزرگی (عدد ۲۴) در نظر گرفته شد که با مشاهده‌های انجام شده

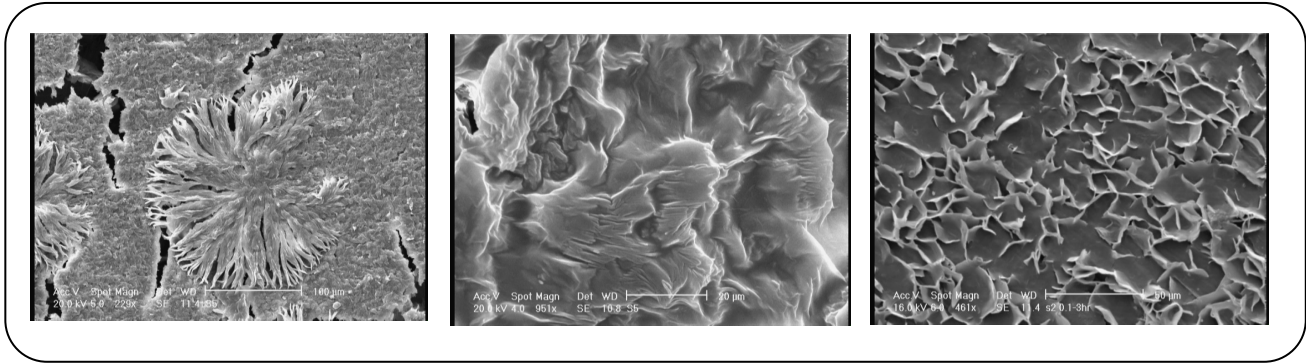
در میکروسکوپ نوری مطابقت نداشت. پژوهش‌های پاسو [۴] و ونکاتسن [۵] نشان داد که نسبت ابعادی متوسط بلورهای صفحه‌ای برابر با ۲ تا ۴ است. از سوی دیگر رابطه متداول برای پیش‌بینی نفوذپذیری در دماهای دیواره بالا نتیجه مناسبی را ارائه نمی‌کند. این نتیجه توسط لی و همکاران [۶] گزارش شده است. از این رو در این پژوهش به بررسی ساختار رسوب در لوله و تأثیر آن بر نفوذپذیری رسوب پرداخته شده است.

بررسی پژوهش‌های انجام شده بر بلورهای پارافینی نشان می‌دهد توافق جامعی بر شکل بلورهای پارافینی وجود ندارد که می‌تواند ناشی از روش تهیه نمونه و نیز تفاوت در خوراک‌های مورد استفاده و روش بررسی بلورها باشد. شکل بلورها را می‌توان به انواع صفحه‌ای، ناقص، گویچه‌ای و میله‌ای طبقه‌بندی نمود [۲۱ - ۷]. در مشاهده‌های این پژوهش تمامی ساختارها غیر از نوع میله‌ای مشاهده شد که در شکل ۱ آمده است.

در این پژوهش از میکروسکوپ الکترونی و روش آماده‌سازی مطابق مرجع [۱۴] استفاده شده است و آزمایش‌ها در یک لوله

*عهده دار مکاتبات

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



شکل ۱- ساختار بلورهای واکس به ترتیب از راست به چپ: صفحه‌ای، ناقص؛ گویچه‌ای.

۱۱، ۵/۵ و ۰/۴ درصد تعیین شد. همانگونه که مشخص است با گذشت زمان، تخلخل در سطح رسوب کاهش می‌یابد و به دنبال آن درصد جامد افزایش یافته و رسوب سخت‌تر می‌شود. ضخامت رسوب در آزمایش‌های ۱ تا ۷ به ترتیب برابر با ۱۵۰، ۲۱۰، ۲۴۰، ۲۵۰، ۲۷۰، ۳۱۰ و ۳۲۰ میکرومتر بود که توسط یک میکرومتر اندازه‌گیری شد. بررسی ضخامت رسوب نشان می‌دهد که با گذشت زمان سرعت رشد لایه کند می‌شود و به عبارت دیگر با افزایش دمای سطح مشترک و افزایش حلالیت ترکیبات پارافینی، تشکیل بلورهای پارافینی کاهش می‌یابد. در ادامه به بررسی اثر دمای تشکیل رسوب بر ساختار رسوب پرداخته می‌شود.

در آزمایش‌های ۸-۱۱، دمای دیواره در بازه دمایی نقطه ابری شدن تا دمای ناپدید شدن بلورها تنظیم شده است. در این آزمایش‌ها شدت جریان سیال نیز کمینه شد تا سرعت رشد رسوب بیشینه گردد [۱، ۳، ۶].

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که تغییر ساختار از بلورهای صفحه‌ای به ناقص در این بازه دمایی رخ می‌دهد. در این بازه دمایی ترکیب‌های سنگین پارافینی شروع به جدا شدن از نفت می‌کنند که به سبب بلند بودن طول زنجیره خود نمی‌توانند به سرعت در ساختار صفحه‌ای قرار گیرند [۲۳]. در ادامه به بررسی اثر ساختار در پیش بینی نفوذپذیری آن پرداخته خواهد شد.

نفوذپذیری رسوب

افزایش جزء جامد در رسوب با مکانیسم نفوذ مولکول‌های پارافینی انجام می‌شود [۳ - ۱] که به ساختار رسوب و آرایش بلورها وابسته است. نفوذ پذیری رسوب واکس به صورت متداول توسط معادله (۱) پیش‌بینی می‌شود. این رابطه توسط *فالا* و *کسلر* [۲۴] برای غشاء‌های متشکل از صفحات غیر قابل نفوذ که

با دیواره سرد (دستگاه حلقه جریان) انجام شد [۳، ۶، ۱]. خوراک مورد استفاده در این آزمایش‌ها مخلوط ۰/۴٪ وزنی از واکس ۲-۷۶ شرکت بهران و نفت سفید می‌باشد. دمای ابری شدن و ناپدید شدن سیال مطابق با مرجع [۲۳] اندازه‌گیری شد و برابر ۱۴/۵ و ۱۷/۲ تعیین شد. در این بررسی بر خلاف پژوهش‌های پیشین که در میکروسکوپ نوری و رئومتر انجام می‌شود، نمونه رسوب تهیه شده ساکن است و زمان انجام فرایند بسیار کندتر از زمان تشکیل رسوب در این دو دستگاه متداول است و به این ترتیب می‌توان به بررسی ساختار رسوب با زمان و رشد لایه رسوب در لوله پرداخت.

بخش تجربی

ساختار رسوب واکس

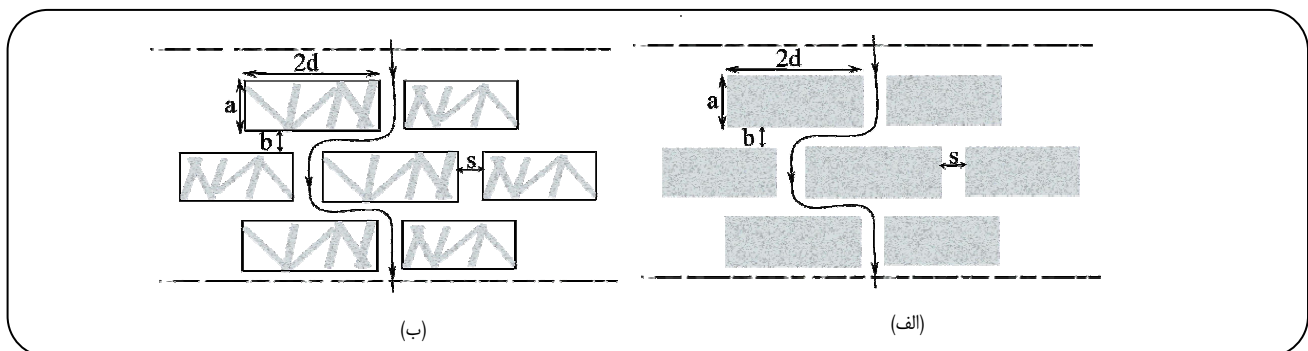
در این بخش، تمرکز بر ساختار رسوب و رشد آن بر دیواره لوله می‌باشد. با نمونه‌گیری از رسوب در زمان‌های مشخص، ساختار رسوب بررسی شد. نتیجه‌های این آزمایش‌ها در جدول ۱ آمده است.

از آنجا که امکان یک نمونه‌گیری در هر آزمایش وجود داشت، آزمایش‌های ذکر شده در جدول به صورت جداگانه انجام شدند.

با مقایسه آزمایش‌های ۱ تا ۷ مشخص شد ساختار رسوب با گذشت زمان از بلورهای صفحه‌ای به ناقص و گویچه‌ای تغییر می‌یابد. در ابتدا بلورهای صفحه‌ای به صورت پراکنده و عمود بر دیواره لوله رشد می‌کنند و سپس بلورهای صفحه‌ای جدیدی بر صفحات اولیه رشد می‌نمایند و سبب اتصال آنها به بلورهای مجاور خود و ایجاد شبکه‌های متخلخل می‌شوند. میزان تخلخل در سطح رسوب به عنوان پارامتری که می‌تواند بیانگر میزان سختی رسوب باشد با استفاده از تحلیل تصویرها تعیین شد. تخلخل بیشینه در آزمایش‌های ۱ تا ۷ برابر با ۹۶، ۶۵، ۵۰/۵، ۳۷/۱،

جدول ۱- شرایط تشکیل رسوب و ساختار آن.

شماره	Q (L/min)	T _c (°C)	زمان (دقیقه)	ساختار بلورها در رسوب
۱	۶٫۵	-۳	۵	صفحه‌ای بزرگ پراکنده
۲	۶٫۵	-۳	۱۰	صفحه‌ای بزرگ با بلورهای جانبی
۳	۶٫۵	-۳	۲۰	صفحه‌ای با بلورهای جانبی
۴	۶٫۵	-۳	۳۰	صفحه‌ای با بلورهای جانبی
۵	۶٫۵	-۳	۴۵	صفحه‌ای کوچک
۶	۶٫۵	-۳	۱۲۰	صفحه‌ای کوچک و بلورهای ناقص
۷	۶٫۵	-۳	۲۴۰	بلورهای ناقص و گویچه ای
۸	۰٫۲۵	۱۴	۶۰	صفحه‌ای کوچک
۹	۰٫۲۵	۵٫۱	۱۴۴۰	صفحه‌ای کوچک
۱۰	۰٫۲۵	۵٫۱	۲۱۶۰	صفحه‌ای کوچک و بلورهای ناقص
۱۱	۰٫۲۵	۲٫۱	۲۸۸۰	رسوب تشکیل نشد



شکل ۲- ساختار رسوب در مدل پیش بینی کننده ضریب نفوذ.

عمود بر جهت نفوذ قرار می‌گیرند، ارزیابی شده است (شکل ۲). در پیش بینی نفوذپذیری رسوب واکس تمامی بلورها را به صورت صفحه‌ای در نظر می‌گیرند و از رابطه ساده شده فاللا و کسلر [۲۴] استفاده می‌شود [۱، ۳، ۶].

از بلورهای صفحه ای عمود بر دیواره تشکیل می‌شود که در این حالت جهت نفوذ و سطح بلورها، موازی یکدیگر هستند. این مشاهده‌ها با فرض مدل فاللا و کسلر [۲۳] مطابقت ندارد. بنابراین این مدل برای پیش‌بینی نفوذپذیری اولین لایه رسوب قابل استفاده نیست. اما با رشد بلورهای جانبی بر بلورهای صفحه‌ای اولیه و اتصال آنها با یکدیگر، گروه‌هایی ایجاد می‌شود که مطابق شکل ۲ب به صورت عمود بر جهت نفوذ قرار می‌گیرند. در این حالت شرایط، فرض استفاده از معادله (۱) برقرار خواهد بود. از این رو این معادله می‌تواند مقدار جزء جامد در رسوب را به خوبی پیش‌بینی نماید [۱، ۳، ۶]. در این حالت نسبت ابعادی متوسط بلورها با نسبت ابعادی متوسط گروه‌های می‌باید جایگزین شود. بنابراین نسبت ابعادی به‌کار رفته در معادله (۱) می‌تواند بسیار بزرگتر از

در این رابطه D_{eff} ضریب نفوذ مؤثر، D_{wo} ضریب نفوذ واکس در محلول، F_w مقدار جز جامد در رسوب، α نسبت ابعادی متوسط بلورهای صفحه‌ای می‌باشد.

در مدل‌سازی رسوب واکس در لوله با تصحیح نسبت ابعادی بلورها در این رابطه، میزان نفوذ پذیری رسوب پیش‌بینی می‌شود [۱، ۳، ۶]. همانگونه که دیده شد، رسوب اولیه واکس

$$\frac{D_{eff}}{D_{wo}} = \frac{1}{1 + \frac{\alpha^2 F_w}{1 - F_w}} \quad (1)$$

کوتاه پژوهشی

افزایش ضخامت آن تغییر می‌یابد. در ابتدا بلورها با ساختار صفحه‌ای و عمود بر دیواره لوله تشکیل می‌شوند سپس با افزایش ضخامت رسوب و به دنبال آن افزایش دمای سطح، بلورهای ناقص و گویچه‌ای تشکیل می‌شود. ساختار رسوب در بازه دمایی نقطه ابری شدن تا دمای ناپدید شدن بلورها تغییر می‌کند. ساختار رسوب بر پیش‌بینی نفوذپذیری آن تأثیر می‌گذارد. در این بررسی مشخص شد که استفاده از رابطه متداول نفوذپذیری رسوب تنها در شرایط تشکیل بلورهای صفحه‌ای می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. در این شرایط برای استفاده از رابطه نفوذپذیری، می‌باید پارامتر نسبت ابعادی بلورها با نسبت ابعادی اجتماعات بلوری جایگزین شود.

نسبت ابعادی بلورهای صفحه‌ای پارافینی باشد. این تعریف می‌تواند مقدارهای بالای نسبت ابعادی در نفوذپذیری رسوب را به خوبی توجیه نماید.

معادله (۱) تنها برای غشاء‌هایی با ساختار صفحه‌ای ارایه شده است بنابراین این معادله نمی‌تواند برای پیش‌بینی نفوذپذیری رسوب در بازه نقطه ابری شدن تا دمای ناپدید شدن بلورها به کار رود زیرا رشد بلورهای صفحه‌ای تنها در دماهای دور از این بازه انجام می‌شود. این نتیجه پیش‌بینی نامناسب جزء جامد در رسوب (لی و همکاران [۶]) توسط این معادله را در دماهای بالا توضیح می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش ساختار رسوب واکس در لوله سرد بررسی گردید. مشاهده‌ها نشان داد که ساختار رسوب با رشد رسوب و

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۱۰/۳۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۲/۱۳

مراجع

- [1] Hernandez O.C., Hensley H, Sarica C. Improvements in Single-Phase Paraffin Deposition Modeling, *SPE Journal*, **25**, p. 237 (2004).
- [2] Lund H.J., Thesis M.S., The University of Tulsa, Investigation of Paraffin Deposition During Single Phase Flow, (1998).
- [3] Singh P., Venkatesan R., Fogler H.S., Morphological Evolution of Thick Wax Deposits during Aging, *AIChE Journal*, **47**, p. 6 (2001).
- [4] Paso K.G., Fogler H.S., Influence of n-Paraffin Composition on the Aging of Wax-Oil Gel Deposits, *AIChE Journal*, **49**, p. 3241 (2003).
- [5] Venkatesan R., Nagarajan N.R., Paso. K., Yi. Y.B., Sastry A.M., Fogler H.S., The Strength of Paraffin Gels Formed under Static and Flow Conditions, *Chemical Engineering Science*, **60**, p. 3587 (2005).
- [6] Lee H., Venkatesan R., Fogler HS. Development of a Wax Deposition Model Based on Combined Convective Heat and Mass Transfer Analysis under Turbulent Conditions, "The 8th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling", (2007).
- [7] Holder G.A., Winkler J, Wax Crystalization from Distillate Fuels: Cloud and Pour Phenomena Exhibited by Solutions of Binary n-Paraffin Mixtures, *Industrial Petroleum*, **51**, p. 228 (1965).
- [8] Ferris S.W., Cowles H.C., Crystal Behavior Of Paraffin Wax, *Industrial And Engineering Chemistry*, **37**, p. 1054 (1964).
- [9] Chang Ch, Boger D V, Nguyen Q D. Influence of Thermal History on the Waxy Structure of Statically Cooled Waxy Crude Oil, *SPE Journal*, **5**, p. 148 (2000).
- [10] Chichakli M. Crystal Morphology in Hydrocarbon Systems, *Industrial and Engineering Chemistry*, **59**, p. 86 (1967).

- [11] Kane M, Djabourova M, Volle J., Morphology of Paraffin Crystals in Waxy Crude Oils Cooled in Quiescent Conditions and under Flow, *Fuel*, **82**, p. 127 (2003).
- [12] Lu X., Langton M., Olofsson P., Wax Morphology In Bitumen, *Journal Of Materials Science*, **40**, p. 1893 (2005).
- [13] Edwards R.T., Crystal Habit of Paraffin Wax, *Industrial Engineering Chemistry*, **49**, p. 750 (1957).
- [14] Imai T., Nakamura K., Shibata M., Relationship between the Hardness of an Oil-Wax Gel and the Surface Structure of the Wax Crystals, *Colloids Surface*, **A 19**, p. 233 (2001).
- [15] Clarke E., Crystal Types of Pure Hydrocarbons in the Paraffin Wax Range, *Industrial Engineering Chemistry*, **43**, p. 2526 (1951).
- [16] Hansen A.B., Larson E., Pedersen W.B., Nielsen A.B., Ronningsen H.P., Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 3. Precipitation and Dissolution of Wax Studied by Differential Scanning Calorimetry, *Energy & Fuels*, **5**, p. 914 (1991).
- [17] Le'toffe' JM., C.P., Garcin M., Volle JL, Crude Oils: Characterization of Waxes Precipitated on Cooling by D.S.C. and Thermo-microscopy, *Fuel*, **74**, p. 810 (1995).
- [18] Srivastava S.P., Handoo J., Agrawal K.M., Joshi G.C., Phase-Transition Studies in n-Alkanes and Petroleum Related Waxes: A Review, *Phys. Chem. Solids*, **54**, p. 639 (1993).
- [19] Katz,J., The Crystalization of Paraffin Wax Part 2, *Industrial Petroleum Technology*, **18**, p. 37 (1932).
- [20] Marek Zbik, Roger G. Horna, Neil Shaw, AFM Study of Paraffin Wax Surfaces Colloids and Surfaces A: *Physicochemical Engineering Aspects*, **287**, p. 139 (2006).
- [21] Plomp M., Enckevort W.J.P. van, Hoof, P.J.C.M. van, Streek C.J. van de Morphology of and Dislocation Movement in n-C40H82 Paraffin Crystals Grown from Solution Crystals, *Journal of Crystal Growth*, **249**, p. 600 (2003).
- [22] Bhat N.V., Mehrotra AK. Measurement and Prediction of the Phase Behavior of Wax-Solvent Mixtures: Significance of the Wax Disappearance Temperature, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **43**, p. 3451 (2004).
- [23] Lopes-da-Silva J.A., Coutinho A.P., Analysis of the Isothermal Structure Development in Waxy Crude Oils under Quiescent Conditions, *Energy & Fuels*, **21**, p. 3612 (2007).
- [24] Falla W.R., Mulski M., Cussler E.L., Estimating Diffusion Through Flake-Filled Membranes, *Journal of Membrane Science*, **119**, p. 129 (1996).