

Evaluation of the Efficiency of Polymeric Inhibitors in Reducing Wax Deposition in Oil Using Molecular Simulation

Aref Rezaei¹, Behrouz Bayati^{1,*}, Zahra Taherinia²

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ilam University, Ilam, Iran

²Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Ilam University, Ilam, Iran

E-mail: b.bayati@ilam.ac.ir

*corresponding author

Abstract

One of the major challenges in crude oil production and transportation is the formation and accumulation of wax deposits in transmission pipelines. Wax deposition can lead to problems such as pipeline blockages and operational equipment failures, resulting in increased pressure drops, higher liquid viscosity, and consequently, elevated pumping costs. Additionally, halting operations to remove and clean wax deposits imposes substantial costs on production units. To reduce wax buildup in crude oil pipelines, several methods have been applied, with continuous injection of chemical inhibitors being one of the most evaluated approaches. In this study, molecular simulation was used to investigate the effect of inhibitors on wax accumulation, and their results and performance were analyzed through Radial Distribution Function (RDF) analysis. In this simulation, the effects of ethylene vinyl acetate (EVA) and polyoctadecyl methacrylate (PODMA) inhibitors on wax accumulation were separately examined. RDF analysis showed that the inhibitors effectively reduce or delay wax accumulation. For EVA, the optimal inhibition performance was observed with three EVA molecules at a weight percentage of 13.3%, yielding an RDF value ($g(r)$) of 1.5. For PODMA, the best performance was achieved with two PODMA molecules at a weight percentage of 24.5%, with an RDF value of 3.

Keywords

Molecular Simulation, Wax Deposition, Polymeric Inhibitors, PODMA, EVA.

ارزیابی کارایی بازدارنده‌های پلیمری در کاهش تجمع واکس در نفت با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی

عارف رضایی^۱، بهروز بیاتی^{۱*}، زهرا طاهری نیا^۲

^۱ گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

^۲ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

چکیده

یکی از مشکلات جدی در تولید و انتقال نفت خام تشکیل واکس و تجمع آن در خطوط لوله انتقال می‌باشد. تشکیل و تجمع رسوب واکس سبب ایجاد مشکلاتی مانند مسدود شدن خطوط لوله و تجهیزات عملیاتی می‌شود که این اتفاق سبب افزایش افت فشار، زیاد شدن ویسکوزیته‌ی مایع و به دنبال آن باعث افزایش هزینه‌های پمپاژ خواهد شد. افزون بر این، متوقف کردن فرآیند به منظور حذف و پاک‌سازی واکس‌های رسوب شده سبب اعمال هزینه‌های زیادی به واحد تولیدی خواهد شد. به منظور کاهش تجمع رسوب واکس در خطوط لوله نفت خام روش‌های متعددی مورد استفاده قرار گرفته است، که از میان آن‌ها تزریق پیوسته بازدارنده‌های شیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفته است. در این پژوهش به منظور بررسی تاثیر بازدارنده‌ها بر تجمع واکس از شبیه‌سازی مولکولی استفاده شده است و نتایج و عملکرد آن‌ها با آنالیز تابع توزیع شعاعی (RDF) مورد مطالعه قرار گرفت. در این شبیه‌سازی اثر بازدارنده‌های اتیلن وینیل استات (EVA) و پلی اکتا دسیل متاکریلات (PODMA) به صورت مجزا بر تجمع واکس مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نمودار (RDF) نشان داد که بازدارنده‌های استفاده شده عملکرد مناسبی در کاهش تجمع واکس یا به تأخیر انداختن آن دارند. هنگام استفاده از بازدارنده‌ی (EVA) بهترین عملکرد بازدارندگی را حالتی که از ۳ مولکول EVA با درصد وزنی ۱۳/۳ و مقدار $g(r)$ ۵/۱ داشت و زمان استفاده از بازدارنده (PODMA) مقایسه نتایج نشان داد که از ۲ مولکول PODMA با درصد وزنی ۲۴/۵ و مقدار $g(r)$ برابر ۳ بهترین عملکرد را دارد.

کلمات کلیدی

شبیه‌سازی مولکولی، تجمع واکس، بازدارنده پلیمری، EVA، PODMA.

نام نویسنده مسئول: بهروز بیاتی

ایمیل نویسنده مسئول: b.bayati@ilam.ac.ir

تاریخ ارسال مقاله: ۱۴۰۳/۰۷/۰۹

تاریخ(های) اصلاح مقاله: ۱۴۰۳/۰۸/۰۲

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۸/۰۴

۱- مقدمه

مواد بازدارنده و میزان مصرف آن‌ها و همچنین میزان محتوای واکس موجود در این مخلوط‌های نفتی یا روغنی، از موارد اصلی بر تشکیل رسوب واکس می‌باشد. مواد بازدارنده با توجه به نحوه عملکردشان بر رسوبات واکسی، اثرگذاری متفاوتی در تشکیل این نوع رسوبات در نمونه‌های مختلف نفتی دارند. بازدارنده‌های شیمیایی^۱ که بیشتر ترکیبات پلیمری هستند و از یک بخش قطبی و یک بخش ناقطبی (زنجیر هیدروکربنی) تشکیل شده‌اند. با دخالت در فرایند کریستالیزاسیون واکس و تاثیرگذاری در هر یک از مراحل آن، با کاهش رشد و یا جلوگیری از تشکیل و یا با تغییر در فرآیند رشد کریستال‌ها، سبب کنترل رسوبات واکسی می‌شوند [۵، ۶]. انتخاب ترکیب بازدارنده‌ی مناسب با نوع نفت، بدست‌آوردن غلظت بهینه، در کاهش دمای تشکیل رسوب واکس نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با استفاده از اندازه‌گیری نقطه‌ی ابری شدن^۲ و همچنین نقطه‌ی ریزش^۳، می‌توان به تاثیرگذاری ترکیبات بازدارنده بر تشکیل کریستال‌های واکس و تشکیل رسوب در مخلوط‌ها پی برد. نقطه‌ی ابری‌شدن عبارت است از دمایی که در آن دما، ذرات جامد واکس ظاهر می‌شوند و نقطه ریزش بالاترین دمایی است که در

در صنعت نفت پدیده تشکیل و تجمع رسوب واکس پرهزینه و مشکلی بسیار پیچیده است. پارافین‌های سنگینی که در نفت خام هستند هنگام انتقال درون لوله‌ها و سایر تأسیسات ممکن است در دمای پایین تشکیل واکس جامد دهند که این پدیده سبب به وجود آمدن مشکلاتی در فرایند تولید نفت شود [۱، ۲]. به عنوان مثال رسوبات واکس در خط‌های انتقال نفت خام، می‌تواند باعث گرفتگی لوله‌ها و افزایش مقاومت در برابر جریان و در نتیجه افت فشار جریان شود و علاوه بر افزایش توان مورد نیاز جهت پمپ نمودن سیال، باعث استهلاک سریع‌تر تأسیسات شود [۳، ۴]. ساختار مولکول‌های واکس مستقیم یا شاخه‌دار است و در حضور هیدروکربن‌های حلقوی به شکل حلقوی یا آروماتیک در می‌آیند که تأثیر زیادی در نقطه ذوب، نقطه جوش آن و حلالیت واکس در نفت خام دارد [۲، ۳]. عواملی متعددی مانند دما، فشار و ترکیب اجزای سبک در ترکیبات نفتی می‌تواند باعث ایجاد رسوب واکس پارافینی جامد شود. روش‌های زیادی برای مقابله با تشکیل واکس جامد وجود دارد. از میان این روش‌ها استفاده از ترکیبات شیمیایی به دلیل سهولت و هزینه‌های نسبتاً پایین گسترش زیادی داشته است. بنابراین شناخت ترکیبات شیمیایی مؤثر بر کاهش رسوبات و بررسی عوامل تاثیرگذار بر عملکرد این ترکیبات، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. نوع

¹ Chemical Inhibitors

² Cloud Point

³ Pour point

یافان گان و همکاران [۱۴] با استفاده از مدل دینامیک مولکولی به توصیف انتقال فاز و رفتار ژله شدن مولکول‌های واکسی در یک سیستم چند فاز (شامل نفت، آسفالتین و آب) و همچنین مکانیسم‌های تأثیر پارامترهای مختلف عملکردی بر روی ژل شدن واکس پرداختند. که یکی از این پارامترها فشار است و مشخص شد که افزایش فشار میزان ته‌نشینی واکس را افزایش می‌دهد. نتایج نشان داد که هنگامی که فشار 0.1 مگاپاسکال به ۶ مگاپاسکال افزایش یافت، قابلیت انحلال و انتشار افزایش می‌یابد و مولکول‌های واکس در واحد حجمی را افزایش می‌دهند، که منجر به افزایش چگالی متوسط پارافین می‌شود. در همین حال، افزایش فشار باعث کاهش فاصله بین مولکول‌های واکس می‌شود که این امر برهم‌کنش بین مولکولی بین آن‌ها را افزایش می‌دهد. بر این اساس، توانایی تجمع افزایش می‌یابد. بنابراین، تعداد خوشه‌های واکس هم افزایش پیدا می‌کند.

تیواروبن راگوناتان و همکاران [۱۵] از اولئیک اسید^۷، پلی (اتیلن-کو-وینیل استات)^۸ (EVA) و تری اتانول آمین^۹ (TEA) به عنوان بازدارنده‌هایی که بر اساس برهم‌کنش بین مولکولی و اندروالسی بر مولکول واکس ایکوزان $C_{20}H_{42}$ تأثیر می‌گذارند را با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بررسی کردند. از تابع توزیع شعاعی برای اندازه‌گیری احتمال به دست آوردن مولکول همسایه دیگر استفاده کردند. نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی آن‌ها نشان داد که اولئیک اسید می‌تواند تشکیل واکس را مهار کند، به دنبال آن TEA و EVA قرار می‌گیرند. رسوب بلورهای واکس به دلیل زنجیره طولانی هیدروکربن در نفت خام است که خود به خود جمع می‌شوند و در بین خود تجمع می‌یابند. علاوه بر این، خواص سنگین‌تر و متراکم هیدروکربن‌های زنجیره بلند به تحریک و دستیابی به یک حالت فوق اشباع کمک می‌کند که کریستال واکس آمورف را به سمت هسته سوق می‌دهد. هرچه زنجیره هیدروکربنی طولانی‌تر باشد، برهم‌کنش و اندروالسی بالاتری رخ می‌دهد.

بر اساس کارهای انجام شده، عوامل زیادی بر تجمع رسوب واکس تأثیر می‌گذارند، از جمله این موارد می‌توان به دما، فشار، غلظت، مواد بازدارنده، زمان، زبری سطح اشاره کرد. همچنین می‌توان گفت که یک نوع بازدارنده‌ی خاص بر روی همه‌ی نفت‌های واکسی موثر نیست و به ترکیب نفت خام و واکس موجود در آن هم بستگی دارد. از طرفی انجام کارهای آزمایشگاهی هزینه‌بر و وقت‌گیر هستند به همین خاطر در این کار به بررسی اثر دو بازدارنده پلیمری روی تجمع واکس با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پرداخته شده است.

۲- جزئیات شبیه‌سازی

به منظور شبیه‌سازی مولکولی رسوب واکس از نرم‌افزار متریال استودیو استفاده شد. این نرم افزار محصول شرکت BIOVIA و قادر به شبیه‌سازی مولکولی به صورت دینامیکی می‌باشد. نرم افزار متریال استودیو برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی از قوانین حرکت نیوتن استفاده می‌کند. به منظور بررسی چند پارامتر از جمله تأثیر بازدارنده، دما و آب بر تجمع رسوب واکس چند شبیه‌سازی مختلف انجام شده است. شبیه‌سازی‌های انجام شده شامل بررسی تأثیر مواد بازدارنده بر تجمع رسوب واکس، تأثیر دما بر تجمع رسوب واکس و تأثیر آب بر تجمع رسوب واکس است. شماتیک ساختارهای استفاده شده در شبیه‌سازی‌ها در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. در شبیه‌سازی تأثیر EVA بر تجمع واکس که داری ۲۰ اتیلن و ۵ وینیل استات

سیال حرکتی وجود داشته باشد [۱۷]. با کم شدن دما به زیر نقطه WAT^۴ و رسوب کریستال‌های واکس در اثر فوق اشباعیت، نفت به صورت تک فاز مایع به سیستم دو فاز جامد-مایع تبدیل می‌شود که ذرات واکس جامد درون فاز مایع قرار دارند. اگر به سیستم جامد-مایع تا نقطه WAT حرارت دهیم مقادیر کمی از کریستال‌های واکس همچنان درون مایع وجود خواهند داشت که در دماهای بالاتر حل و ناپدید می‌شوند که به این دما نقطه ناپدید شدن واکس^۵ (WDT) می‌گویند [۱۸]. پیش‌بینی دمای تشکیل رسوبات واکس و در نظر گرفتن این دما در طراحی تجهیزات مربوط به استخراج، تولید و بهره‌برداری از نفت خام یا برش‌های نفتی، اهمیت بالایی دارد. شبیه‌سازی مولکولی، یکی از راه‌های بررسی و پیش‌بینی دمای تشکیل رسوبات واکس است. به کمک شبیه‌سازی مولکولی می‌توان چگونگی برهم‌کنش مولکول‌ها در شرایط عملیاتی متفاوت را بررسی نمود و تأثیر تغییرات دما، فشار و ترکیبات نفت خام بر تشکیل رسوب واکس مطالعه کرد. شبیه‌سازی مولکولی اطلاعات ارزشمندی در مقیاس میکرو/نانو ارائه می‌دهد که می‌توان آن‌ها را با داده‌های تجربی مقایسه کرد و به محققین کمک می‌کند تا بتوانند پدیده‌هایی که در شرایط ویژه ترمودینامیکی اتفاق می‌افتد را پیش‌بینی کنند [۹، ۱۰]. در سال‌های اخیر، تحقیقات زیادی از طریق استفاده از دینامیک مولکولی برای بررسی چگونگی تشکیل رسوب واکس انجام شده است [۱۱]. چن و همکاران [۱۲] به بررسی تأثیر میدان مغناطیسی بر تشکیل رسوب واکس در نفت خام با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پرداختند. تجمع مولکول‌های پارافین در میدان مغناطیسی با استفاده از تابع توزیع شعاعی^۶ (RDF) بررسی شد. نتایج نشان داد زمانی که میدان مغناطیسی بر روی مدل نفت خام شامل واکس اعمال می‌شود تجمع واکس افزایش می‌یابد و هرچه شدت میدان مغناطیسی بیشتر باشد، میزان تجمع بیشتر خواهد شد. وقتی میدان مغناطیسی به سیستم اعمال می‌شود، نیروی لورنز مولکول‌ها را به حرکت در می‌آورد، فواصل بین مولکول‌ها کاهش می‌یابد، میزان تجمع افزایش می‌یابد، در همین حال، در حین روند مهاجرت، فاصله حرکت مولکول‌ها افزایش می‌یابد.

لی کیو و همکاران [۱۱] با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به بررسی اثرات اتیلن-وینیل استات (EVA) بر ژل شدن نفت واکسی در دماهای ۲۸۳-۳۱۳ کلوین پرداختند. نتایج نشان داد که ساختارهای شبکه‌ای بلورهای واکسی جامد در دیواره‌هایی با دمای ۲۸۳K، ۲۹۳K، ۳۰۳K تشکیل شده است که باعث ژله شدن نفت خام واکسی می‌شود و کریستال‌های واکس تمایل دارند به صورت افقی نزدیک دیوار و به صورت عمودی دور از سطح دیوار قرار گیرند. در واقع، تبلور مولکول‌های واکس توسط EVA قابل جلوگیری نیست. با این حال، نقطه ریزش سیستم نفت توسط EVA کاهش یافت که از تجمع رسوب کریستال واکس جلوگیری کرده و شکل کریستال واکس را تغییر داد. در واقع، مولکول EVA شامل گروه قطبی (وینیل استات) و گروه غیر قطبی (اتیلن) است. از آنجایی که طول زنجیره بلند در EVA نزدیک به طول مولکول‌های واکس است، گروه غیرقطبی مولکول EVA تعامل خوبی با مولکول‌های واکس دارد. گروه غیرقطبی روی سطح کریستال‌های واکس جذب می‌شود و در همان زمان، گروه قطبی EVA یک اثر بازدارنده فضایی ایجاد می‌کند که سایر آلکان‌ها را دفع می‌کند [۱۳]. بنابراین افزودن ماده کاهش‌دهنده نقطه ریزش باعث کاهش تجمع رسوب کریستال‌های پارافین بر روی دیواره سرد و افزایش فاصله بین کریستال‌های واکس می‌شود.

⁷ Oleic Acid

⁸ Poly Ethylene-co-Vinyl Acetate

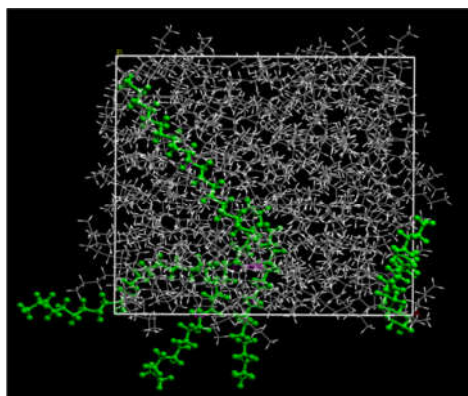
⁹ Triethanolamine

⁴ Wax Appearance Temperature

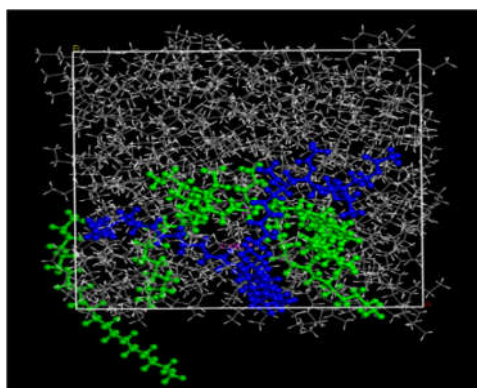
⁵ Wax disappearance temperature

⁶ Radial Distribution Function

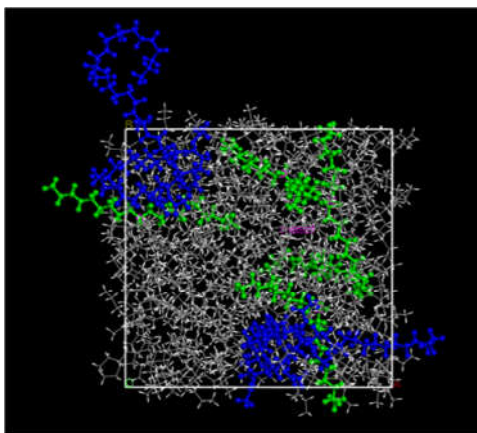
NPT و میدان نیرو هم compass و دما و فشار بدون تغییر بودند و کل زمان شبیه‌سازی در گروه NPT، 2ps بود و از ترموستات برندنس^۱ [۱۴] برای کنترل فشار استفاده شد. بعد از این مرحله یک دینامیک NVT با همان میدان نیرو روی دینامیک قبل گرفته شد که در این مرحله مانند دینامیک قبل دما و فشار بدون تغییر بود و گام زمانی هم ۱fs بود و کل زمان شبیه‌سازی ۲۰۰ps انتخاب شد و از ترموستات برندنس هم برای کنترل فشار استفاده شد. در مرحله بعدی با اضافه کردن یک مولکول EVA به عنوان بازدارنده به جعبه شبیه‌سازی، همین مراحل از ابتدا تا پایان انجام گرفت و این مراحل تا اضافه شدن سه بازدارنده به جعبه شبیه‌سازی تکرار شد. و در آخر از آنالیز تابع توزیع شعاعی (RDF) برای ارزیابی میزان تجمع استفاده شد.



a



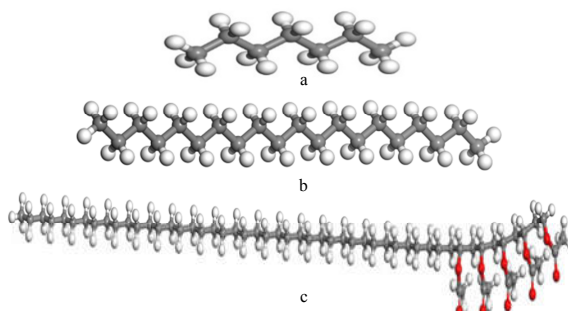
b



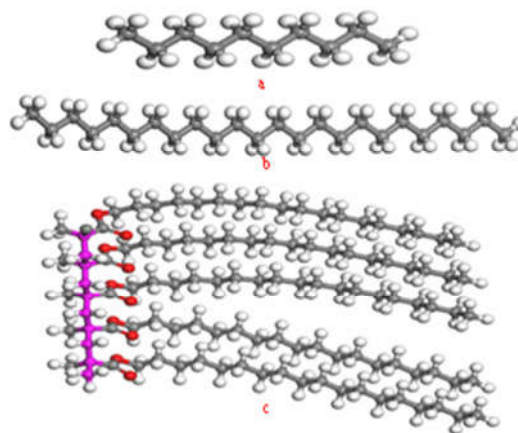
c

می‌باشد از هپتان به جای نفت استفاده شده، و فرمول شیمیایی واکس $C_{20}H_{42}$ می‌باشد [۱۵].

بعد از ایجاد ساختارهای هپتان، ایکوزان و EVA یک سلول آمورف ساخته شد (شکل ۳) و در مرحله اول یک جعبه شبیه‌سازی بدون حضور بازدارنده ساخته شد. تعداد ۱۸۰ مولکول هپتان به عنوان نفت و ۵ مولکول ایکوزان به عنوان واکس به جعبه اضافه شد، دمای ساخت جعبه ۲۹۸K بود که در این حالت سائز جعبه شبیه‌سازی در سه جهت X، Y، Z برابر با $31/8 \text{ \AA}$ بود. بعد از ساخته شدن این جعبه، بهینه‌سازی هندسی برای اطمینان از عدم وجود تعاملات بی‌ثبات‌کننده شبیه‌سازی و از بین بردن ساختارهای پرنرژی انجام شد.



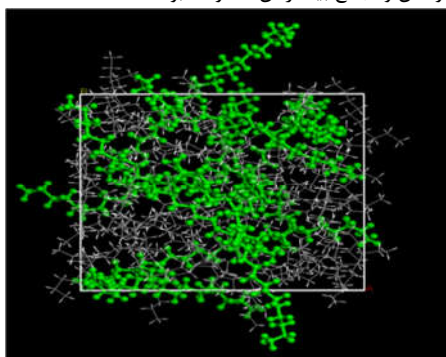
شکل ۱- ساختارهای استفاده شده برای شبیه‌سازی EVA: (a) (هپتان)، (b) ایکوزان (واکس) و (c) EVA (در این شکل رنگ خاکستری، سفید و قرمز به ترتیب اتم‌های کربن، هیدروژن و اکسیژن هستند).



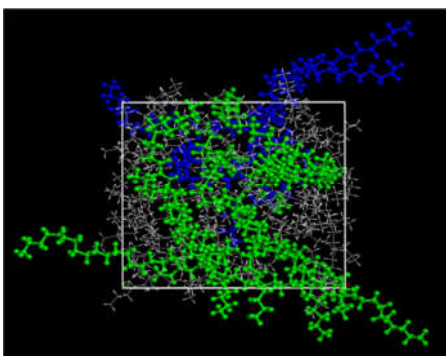
شکل ۲- ساختارهای استفاده شده برای شبیه‌سازی اثر (PODMA): (a) (دکان)، (b) اونکیت (واکس) و (c) (پلی اکتا دسیل متاکریلات) (در این شکل رنگ خاکستری، سفید، قرمز و بنفش به ترتیب نشان دهنده اتم‌های کربن، هیدروژن، اکسیژن و کربن (در زنجیره اصلی) هستند).

میدان نیروی استفاده شده در این شبیه‌سازی compass [۱۵] و گام زمانی هم ۱fs بود و برای محاسبه انرژی پتانسیل الکترواستاتیک و واندروالس به ترتیب از ewald-summuation و atom-based استفاده شد. بعد از بهینه‌سازی دو مرحله دینامیک بر روی جعبه گرفته شد که دینامیک اول

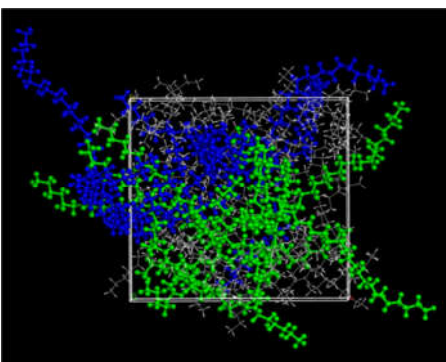
وزنی بازدارنده‌های ۱، ۲ و ۳ مولکول EVA به ترتیب ۴/۹٪، ۹/۳٪ و ۱۳/۳٪ می‌باشد. در شکل ۵ نتایج بدست آمده نشان داده شده است. اتم‌های هیدروژن ابتدا و انتهای ساختار مولکول‌های ایکوزان (واکس) برهمکنش مولکولی و اندروالس دارند. هرچه مقدار RDF بیشتر باشد، فضای بین مولکول‌های هیدروژن ابتدا و انتهای بیشتر می‌شود، بنابراین توانایی مولکول‌های واکس برای برهمکنش بین یکدیگر کمتر می‌شود و حلالیت مولکول واکس افزایش می‌یابد که مانع تجمع رسوب می‌شود و نشان می‌دهد که کارایی مواد بازدارنده مورد استفاده برای جلوگیری از رسوب واکس بالاتر است [۱۵]. قله‌ها نشان می‌دهند که مولکول‌های واکس در آنجا جمع می‌شوند و می‌توانند باعث تشکیل خوشه شوند [۱۴]. نتایج نشان می‌دهد که بازدارنده استفاده شده یعنی (EVA) اثر مثبتی در کاهش تجمع رسوب واکس داشته است، چون که قله شعاع (A°) بزرگتری تشکیل شده است [۱۵]. با توجه به شکل‌ها مشخص می‌باشد زمانی که در سیستم بازدارنده‌ای حضور نداشته است قله‌های بزرگی در شعاع کوچکتر تشکیل شده است که نشان دهنده تشکیل و تجمع بیشتر رسوب واکس است. اندازه RDF تشکیل اولین قله در این حالت $5/9 A^{\circ}$ و مقدار $g(r)$ این قله $7/4$ می‌باشد که بیشترین مقدار $g(r)$ در این نمودار می‌باشد و نشان دهنده بیشترین برهمکنش بین مولکول‌های واکس و تجمع بیشتر آن‌ها خواهد بود.



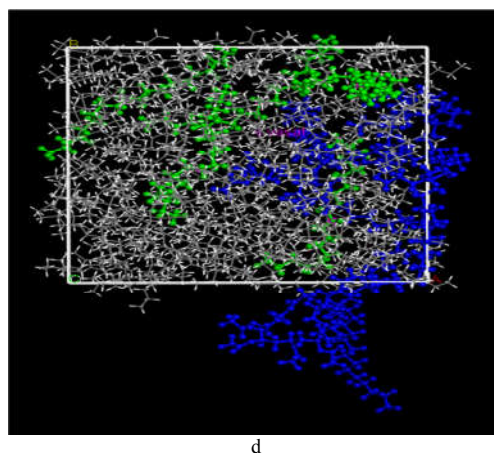
a



b



c



d

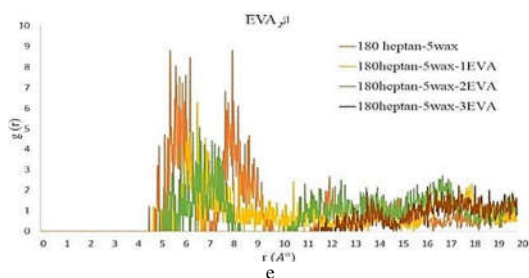
شکل ۳- جعبه‌های شبیه‌سازی برای اثر EVA بعد از دینامیک NVT برای جعبه شامل مولکول ۱۸۰ هپتان و ۵ مولکول ایکوزان (a) بدون EVA، (b) ۱ مولکول EVA، (c) ۲ مولکول EVA، (d) ۳ مولکول EVA. (رنگ سبز نشان دهنده مولکول ایکوزان، رنگ آبی مولکول EVA و رنگ خاکستری نشان دهنده هپتان است.)

برای شبیه‌سازی اثر پلی اکتا دسیل متاکریلات (PODMA) بعد از ایجاد ساختارهای دکان، اونکت و (PODMA) یک سلول آمورف مطابق شکل ۴ ساخته شد و در مرحله اول فقط هدف ساخت یک جعبه شبیه‌سازی بدون حضور بازدارنده بود. تعداد ۵۰ مولکول دکان به عنوان نفت و ۱۰ مولکول اونکت به عنوان واکس به جعبه اضافه شد، دمای ساخت جعبه ۲۹۸K بود که در این حالت سایز جعبه شبیه‌سازی در سه جهت X, Y, Z برابر با $25/9 A^{\circ}$ بود. سپس برای از بین بردن ساختارهای پر انرژی بهینه‌سازی هندسی انجام شد. میدان نیروی استفاده شده در این شبیه‌سازی compass [۱۵] و گام زمانی هم 1fs بود و برای محاسبه انرژی پتانسیل الکترواستاتیک و واندروالس به ترتیب از ewald-summuation و atom-based استفاده شد. بعد از بهینه‌سازی، دو مرحله دینامیک بر روی جعبه گرفته شد که دینامیک اول NPT و میدان نیرو هم compass و دما و فشار بدون تغییر بودند و کل زمان شبیه‌سازی در گروه NPT، 2ps بود و از ترموستات برندنسن [۱۴] برای کنترل فشار استفاده شد. بعد از این مرحله یک دینامیک NVT با همان میدان نیرو بر روی دینامیک قبلی گرفته شد که در این مرحله مانند دینامیک قبل دما و فشار بدون تغییر بودند و گام زمانی هم 1fs بود و کل زمان شبیه‌سازی 2000ps انتخاب شد و از ترموستات برندنسن هم برای کنترل فشار استفاده شد. در مرحله بعدی با اضافه کردن یک مولکول (PODMA) به عنوان بازدارنده به جعبه شبیه‌سازی همین مراحل از ابتدا تا پایان انجام گرفت و این مراحل تا اضافه شدن سه بازدارنده به جعبه شبیه‌سازی تکرار شد. و در پایان از آنالیز تابع توزیع شعاعی (RDF) برای ارزیابی میزان تجمع استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اثر (EVA) بر تجمع رسوب واکس با استفاده از آنالیز RDF

برای بررسی اثر EVA بر تجمع واکس در مجموعه شبیه‌سازی اول چهار شبیه‌سازی انجام شده است. این شبیه‌سازی در ابتدا بدون حضور بازدارنده EVA انجام شد و در مراحل بعدی به تعداد بازدارنده‌ها تا رسیدن به تعداد سه بازدارنده EVA اضافه گردید و آنالیز RDF روی هر کدام از شبیه‌سازی‌ها انجام گرفت. در این شبیه‌سازی درصد وزنی نفت (هپتان) بین ۸۰/۴٪ تا ۹۲/۷٪ بود، درصد وزنی ایکوزان (واکس) هم بین ۶/۳٪ تا ۷/۳٪ و همچنین درصد



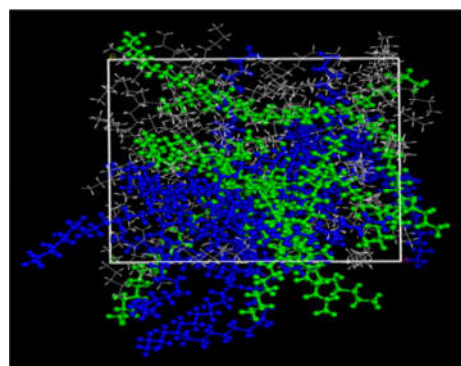
شکل ۵- آنالیز RDF برای اثر EVA بر تجمع واکس در دمای 298K. جعبه شامل ۱۸۰هپتان و ۵ ایکوزان: (a) بدون EVA، (b) ۱ مولکول EVA، (c) ۲ مولکول EVA، (d) ۳ مولکول EVA، (e) (مقایسه همه موارد با هم) (رنگ نارنجی نشان دهنده ایکوزان (واکس)، رنگ زرد EVA، رنگ سبز 2EVA و رنگ قهوه‌ای 3EVA است).

بهترین کارایی بازدارنده هنگام استفاده از ۳ مولکول EVA می‌باشد که در این حالت درصد وزنی بازدارنده در شبیه‌سازی ۱۳/۳٪ می‌باشد، دلیل بهتر بودن این بازدارنده با این درصد وزنی این است که اولین قله را در حدود 14 \AA^3 تشکیل داده است و مقدار $g(r)$ آن هم ۱/۵ می‌باشد که خیلی کمتر از حالتی است که در سیستم بازدارنده‌ای استفاده نشده است. شکل ۵-d نشان دهنده‌ی بهترین حالت ممکن در این نمودار است چون که در این حالت واکس‌ها کمترین برهمکنش ممکن را با همدیگر دارند، و مقدار حلالیت واکس بیشتر می‌باشد. مقایسه بین دو بازدارنده دیگر نشان می‌دهد که بازدارنده‌ی ۹/۴ درصد وزنی یعنی نمودار زرد رنگ عملکرد بهتری نسبت به بازدارنده دیگر با درصد وزنی ۳/۹٪ یعنی نمودار سبز رنگ دارد چون مقدار $g(r)$ قله‌های آن کمتر از دیگری می‌باشد که مقدار $g(r)$ تشکیل اولین قله در نمودار زرد رنگ ۴/۸ ولی مقدار $g(r)$ تشکیل اولین قله برای نمودار سبز رنگ ۵ می‌باشد نمودار زرد در ادامه‌ی کار هم عملکرد بهتری داشته است چرا که قله‌های کمتری نسبت به دیگری دارد که نشان دهنده تجمع کمتر واکس است. بازدارنده‌ی EVA که از اتیلن و وینیل استات تشکیل شده است ترکیبی قطبی می‌باشد که وینیل استات آن متشکل از گروه متیل و متیلن است که روند تجمع را مختل می‌کند و نقطه ریزش را هم کاهش می‌دهد [۱۵].

۲-۳- بررسی اثر (PODMA) بر تجمع رسوب واکس با استفاده از آنالیز RDF

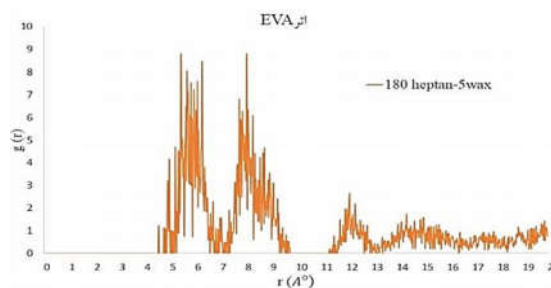
برای بررسی اثر PODMA بر تجمع واکس، تعداد مختلفی از مولکول بازدارنده مورد استفاده قرار گرفت. این شبیه‌سازی‌ها در ابتدا بدون حضور بازدارنده PODMA انجام شد و در مراحل بعدی ۱ تا ۳ مولکول بازدارنده PODMA مورد استفاده قرار گرفت و آنالیز RDF روی آن‌ها انجام شد. در این شبیه‌سازی‌ها درصد وزنی نفت (دکان) بین ۴۵/۶٪ تا ۶۷/۷٪ بود، درصد وزنی اونکیت (واکس) بین ۲۱/۷٪ تا ۳۲/۳٪ و همچنین درصد وزنی بازدارنده‌ها برای حالت‌های ۱ تا ۳ مولکول PODMA به ترتیب ۲۴/۵٪، ۳۲/۸٪ و ۳۲/۸٪ بوده و در شکل ۶ نتایج بدست آمده نشان داده شده است.

نتایج آنالیز RDF مربوط به بررسی اثر بازدارنده PODMA بر جلوگیری از تجمع رسوب واکس یا کاهش آن در شکل ۶ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود بهترین کارایی بازدارنده در تجمع واکس برای حالتی است که از ۲ مولکول PODMA استفاده شده است که درصد وزنی بازدارنده در این حالت ۲۴/۵٪ می‌باشد. دلیل بهتر بودن این بازدارنده در این درصد وزنی این است که داری ۵ شاخه جانبی است که این شاخه‌ها ظاهراً می‌توانند با مولکول واکس برهمکنش داشته باشند و از برهمکنش مولکول‌های واکس با همدیگر و

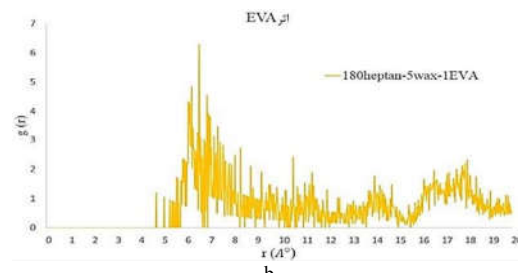


d

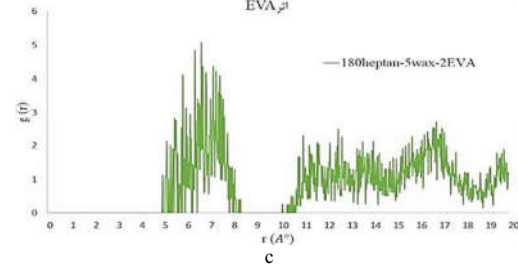
شکل ۴- جعبه‌های شبیه‌سازی برای اثر (PODMA) بعد از دینامیک NVT جعبه شامل ۵۰ دکان و ۱۰ اونکیت و (a) بدون PODM، (b) ۱ مولکول PODMA، (c) ۲ مولکول PODMA، (d) ۳ مولکول PODMA (رنگ سبز نشان دهنده مولکول اونکیت، رنگ آبی مولکول PODMA و رنگ خاکستری نشان دهنده دکان است).



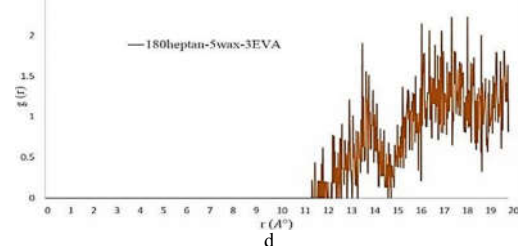
a



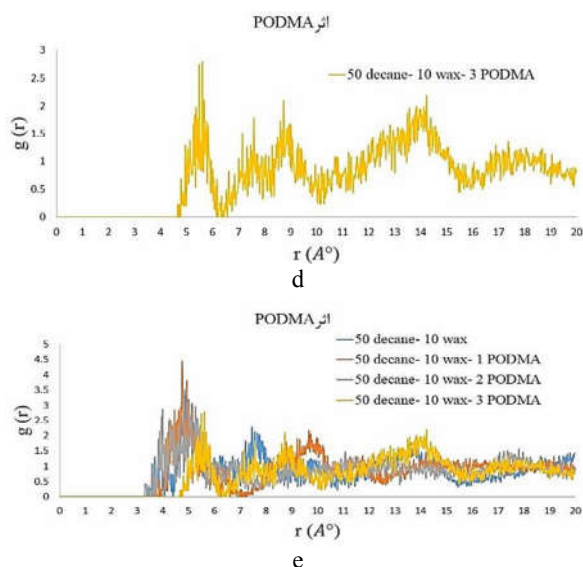
b



c



d



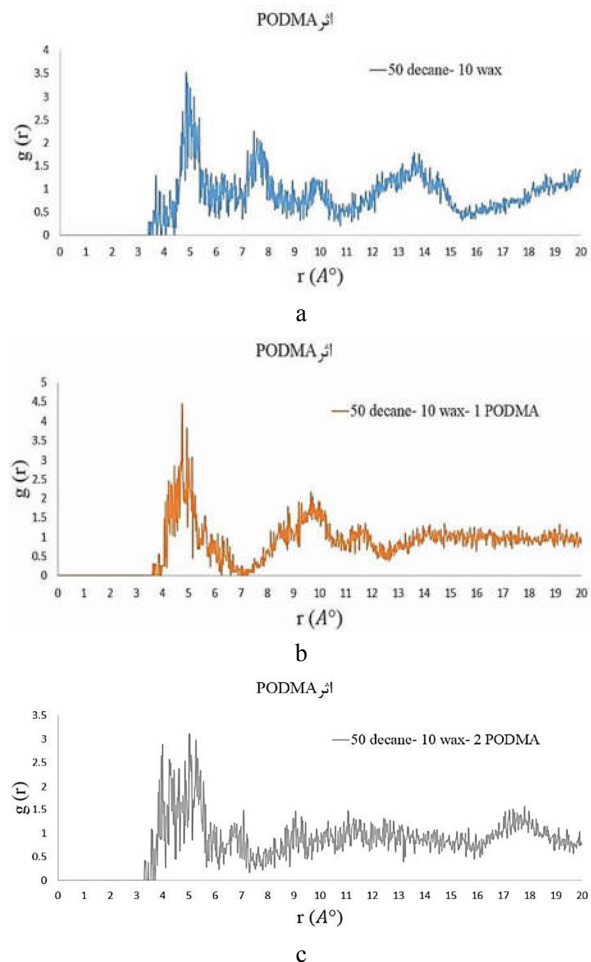
شکل ۶- آنالیز RDF برای اثر PODMA بر تجمع واکس در دمای 298K، جعبه‌های شبیه‌سازی برای اثر (PODMA) بعد از دینامیک NVT جعبه شامل ۵۰ دکان و ۱۰ اونکت: (a) بدون PODMA، (b) مولکول PODMA، (c) ۲ مولکول PODMA، (d) ۳ مولکول PODMA.

اولین قله برای حالتی که از ۱ مولکول PODMA استفاده شده، در شعاع $4/8 \text{\AA}$ و برای حالتی که از ۳ مولکول PODMA استفاده شده، در شعاع $5/5 \text{\AA}$ می‌باشد و مقدار $g(r)$ برای آنها به ترتیب $4/4$ و $2/7$ می‌باشد. یکی از مزیت‌های استفاده از ۳ PODMA با درصد وزنی $32/8\%$ در این شبیه‌سازی این است که نسبت به بازدارنده‌های ۱ PODMA و ۲ PODMA مقدار r تشکیل اولین قله بیشتر می‌باشد که نشان دهنده این است که در ابتدا برای جلوگیری از رسوب شدن و تجمع واکس عملکرد بهتری داشته است.

۴- نتیجه‌گیری

شبیه‌سازی‌های انجام شده شامل اثر بازدارنده‌های اتیلن وینیل استات (EVA) و پلی اکتا دسیل متاکریلات (PODMA) بر تجمع واکس مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی نتایج حاصل از نمودارهای (RDF) نشان داد که دو بازدارنده‌ی مورد استفاده یعنی (EVA) و (PODMA) اثر مطلوبی در به تأخیر انداختن تشکیل رسوب یا کاهش تجمع آن داشتند. نتایج حاصل از نمودارهای (RDF) هنگام استفاده از بازدارنده‌ی (EVA) نشان داد که بهترین کارایی بازدارنده هنگام استفاده از ۳ مولکول EVA با درصد وزنی $13/3\%$ می‌باشد و مقدار $g(r)$ تشکیل اولین قله هم $1/5$ است که نشان دهنده کمترین برهمکنش ممکن بین مولکول‌های واکس نسبت به سایر موارد می‌باشد. در حالت استفاده از بازدارنده‌ی (PODMA) نتایج حاصل از نمودارهای (RDF) نشان دادند که بهترین عملکرد بازدارندگی را در حالتی که ۲ مولکول PODMA با درصد وزنی $24/5\%$ دارد و مقدار $g(r)$ تشکیل اولین قله برای این بازدارنده ۳ می‌باشد که کمترین مقدار ممکن نسبت به سایر موارد است که نشان دهنده عملکرد مطلوب این بازدارنده می‌باشد.

همچنین تبلور بیشتر آن‌ها جلوگیری کنند و باعث افزایش حلالیت بیشتر واکس شوند. هنگام استفاده از این بازدارنده با درصد وزنی $24/5\%$ می‌توان دید که قله ای در شعاع های کوچک تشکیل نشده است که نشان دهنده عملکرد مطلوب این بازدارنده است. از نمودار RDF مشخص است که اولین قله برای این بازدارنده در شعاع 5\AA تشکیل شده است و مقدار $g(r)$ آن ۳ است که این مقدار برای تشکیل اولین قله در حالتی که در سیستم بازدارنده‌ای نداریم $4/8 \text{\AA}$ و مقدار $g(r)$ در حالت بدون بازدارنده هم $3/5$ می‌باشد که بیشتر می‌باشد و نشان دهنده برهمکنش بیشتر بین مولکول‌های واکس است. بنابراین هر چقدر مقدار $g(r)$ در شعاع های کم، کمتر باشد برهمکنش‌ها کمتر است که باعث افزایش حلالیت واکس می‌شود و نشان دهنده افزایش کارایی بازدارنده خواهد بود [۱۵]. افزایش طول زنجیره جانبی در بازدارنده هم می‌تواند عملکرد بازدارنده را بر روی رسوب بهبود ببخشد، این بازدارنده توانایی کاهش دمای ظاهر شدن واکس (WAT) را هم دارد [۱۶]. با توجه به شکل ۶ هنگام استفاده از ۱ یا ۳ PODMA، مقدار RDF در آن‌ها نسبت به زمانی که در سیستم شبیه‌سازی فقط دکان (نفت) و اونکت (واکس) داریم بیشتر است یعنی مقدار $g(r)$ در آن‌ها بیشتر است، که نشان دهنده عملکرد مناسب این بازدارنده در کاهش تشکیل رسوب واکس دارد.



مراجع

1. Burger, E., T. Perkins, and J. Striegler, *Studies of wax deposition in the trans Alaska pipeline*. Journal of Petroleum technology, 1981. **33**(06): p. 1075-1086. doi:10.2118/8788-PA
2. Dobbs, J.B. *A unique method of paraffin control in production operations*. in *SPE Rocky Mountain Petroleum Technology Conference/Low-Permeability Reservoirs Symposium*. 1999. SPE. doi:10.2118/55647-MS
3. Misra, S., S. Baruah, and K. Singh, *Paraffin problems in crude oil production and transportation: a review*. SPE Production & facilities, 1995. **10**(01): p. 50-54. doi:10.2118/28181-PA
4. Pan, H., A. Firoozabadi, and P. Fotland, *Pressure and composition effect on wax precipitation: experimental data and model results*. SPE Production & Facilities, 1997. **12**(04): p. 250-258. doi:10.2118/36740-PA
5. Machado, A.L., E.F. Lucas, and G. González, *Poly (ethylene-co-vinyl acetate)(EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2001. **32**(2-4): p. 159-165. doi:10.1016/S0920-4105(01)00158-9
6. Duffy, D. and P. Rodger, *Wax inhibition with poly (octadecyl acrylate)*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2002. **4**(2): p. 328-334. doi:10.1039/B106530K
7. Coutinho, J.A. and J.-L. Daridon, *The limitations of the cloud point measurement techniques and the influence of the oil composition on its detection*. Petroleum Science and Technology, 2005. **23**(9-10): p. 1113-1128. doi:10.1081/LFT-200035541
8. Elkordy, A.A., *Applications of Calorimetry in a Wide Context: Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry*. 2013: BoD-Books on Demand.
9. Gharbi, K., K. Benyounes, and M. Khodja, *Removal and prevention of asphaltene deposition during oil production: A literature review*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017. **158**: p. 351-360. doi:10.1016/j.petrol.2017.08.062
10. Lei, H., et al., *Experimental investigation and application of the asphaltene precipitation envelope*. Energy & Fuels, 2015. **29**(11): p. 6920-6927. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b01237
11. Li, Q., et al., *Gelation of waxy crude oil system with ethylene-vinyl acetate on solid surface: A molecular dynamics study*. Journal of Molecular Liquids, 2021. **331**: p. 115816. doi:10.1016/j.molliq.2021.115816
12. Chen, X., et al., *Molecular dynamics simulation of magnetic field influence on waxy crude oil*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **249**: p. 1052-1059. doi:10.1016/j.molliq.2017.11.101
13. Qian, J., Q. An, and G. Zhou, *Study on conformational transition of EVA random copolymer in selective solvent mixtures*. European polymer journal, 2003. **39**(2): p. 375-379. doi:10.1016/S0014-3057(02)00218-5
14. Gan, Y., et al., *Molecular dynamics simulation of the microscopic mechanisms of the dissolution, diffusion and aggregation processes for waxy crystals in crude oil mixtures*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019. **179**: p. 56-69. doi:10.1016/j.petrol.2019.04.059
15. Ragunathan, T., C.D. Wood, and H. Husin, *Inhibiting wax deposition using palm oil additives*. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2022. **12**(1): p. 99-115. doi:10.4043/30079-MS
16. Wang, K.-S., et al., *Evaluation of effects of selected wax inhibitors on wax appearance and disappearance temperatures*. Petroleum Science and Technology, 2003. **21**(3-4): p. 359-368. doi:10.1081/LFT-120018525